CHEMIE

Bicyclische und tricyclische innere Komplexsalze der Aldiminreihe.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde genehmigt von

der Hohen Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität

zu Bonn.

Von

Thusnelde Hesse

aus Berlin.

Bonn 1937

Buchdruckerei Beyer & Hausknecht K.-G., Bielefeld

Berichterstatter: Prof. Dr. Dr. P. Pfeiffer.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552321_0116

Die vorliegende Arbeit wurde am chemischen Institut der Universität Bonn unter Leitung von Herrn Professor Dr. P. Pfeiffer ausgeführt.

Ich möchte an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer für immerwährende Anregungen und Unterstützung während meiner Arbeit meinen ergebensten Dank aussprechen.

INHALT

Theoretischer Teil.

Seite

Bildungsmethoden der Aldiminkomplexsalze 1

I. Bicyclische Komplexsalze 2

A. Vergleich der bicyclischen Aldiminkomplexsalze mit den Azokomplexsalzen 3

a) Vergleich von Benzolazoresorcinkupfer mit Resorcylaldehyd-anil-kupfer 5

b) Vergleich von o,o'Dioxyazobenzoekupfer mit Salicylaldehyd-o-oxyphenylimin-kupfer 5

B. Vergleich der bicyclischen mit den tricyclischen Aldiminkomplexsalzen 6

C. Cottoneffekt bei den bicyclischen Aldiminkomplexen . . 8

II. Tricyclische Komplexsalze 10

A. Komplexsalze des β-Methyl-tetramethylendiamins als Aminkomponente 11

B. Komplexsalze des Camphoceandiamins als Aminkomponente . 14

C. Zusammenfassende Folgerungen aus den optischen Ergebnissen 16

Experimenteller Teil.

I. Optisch inaktive Verbindungen 18

A. Derivate des Salicylaldehyds 18

A_1 Salicylaldehyd-o-oxyphenylimin 18

Salicylaldehyd-o-oxyphenylimin-kupfer 18

Salicylaldehyd-o-oxyphenylimin-nickel 20

A_2 Salicylaldehyd-m-oxyphenylimin 20

Salicylaldehyd-m-oxyphenylimin-kupfer 20

Versuch zur Darstellung von 21

Salicylaldehyd-m-oxyphenylimin-nickel 21

A_3 Salicylaldehyd-p-oxyphenylimin 22

Salicylaldehyd-p-oxyphenylimin-kupfer 23

Salicylaldehyd-p-oxyphenylimin-nickel 24

B. Derivate des Resorcylaldehyds 24

Resorcylaldehyd-anil 24

Resorcylaldehyd-anil-kupfer 25

C. Derivate des 5,5'Diamino- und 3,3'Diamino-2,2'Dioxydiphenyls

Darstellung des 5,5'Diamino-2,2'Dioxydiphenyls . . . 26

Salicylaldehyd-5,5'Diamino-2,2'Dioxydiphenyl 26

Versuch zur Darstellung des Kupferkomplexes 27

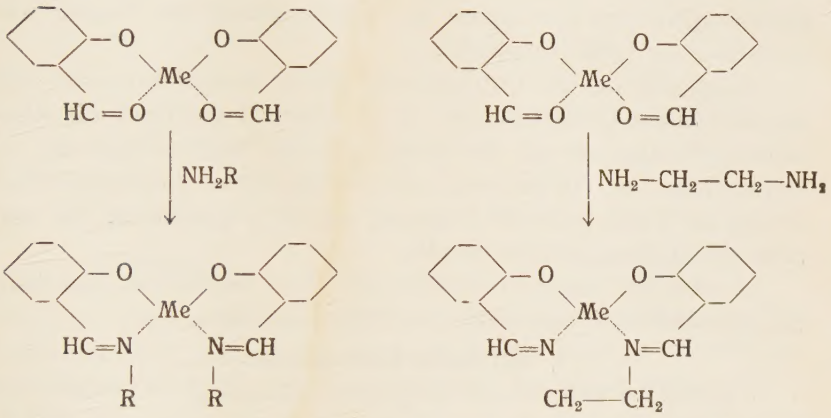
Seite

Darstellung des 3,3'Diamino-2,2'Dioxydiphenyls . . . 27
Salicylaldehyd-3,3'Diimino-2,2'Dioxydiphenyl 28
Versuch zur Darstellung des Kupferkomplexes 28

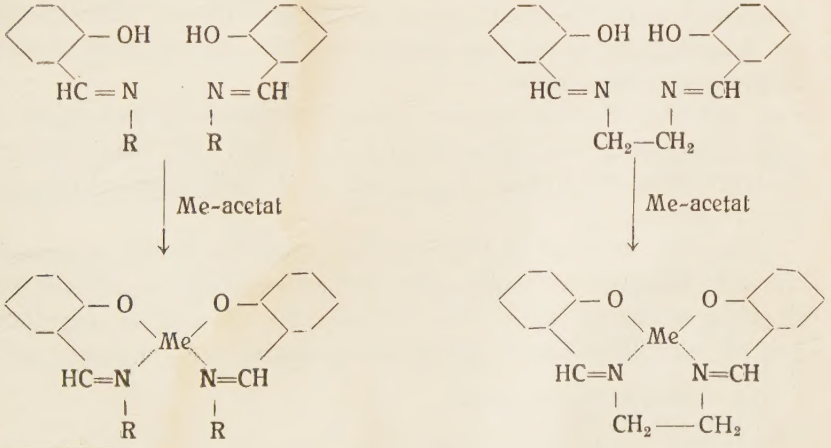
II. Optisch aktive Verbindungen 28
A. Derivate des β-Methyl-tetramethylendiamins 28
1. Darstellung des Diamins 28
2. Salicylaldehyd-β-methyl-tetramethylendiimin . . . 30
3. Salicylaldehyd-β-methyl-tetramethylendiimin-kupfer . . 32
4. Salicylaldehyd-β-methyl-tetramethylendiimin-nickel . . 33
B. Derivate des bis-Aminomethyl-camphoceans 35
1. Darstellung des bis-Aminomethyl-camphoceans . . . 35
2. Schiffsche Base aus Salicylaldehyd und bis-Aminomethyl-camphocean 37
3. Kupfersalz der Schiffschen Base aus Salicylaldehyd und bis-Aminomethyl-camphocean 38
4. Nickelsalz der Schiffschen Base aus Salicylaldehyd und bis-Aminomethyl-camphocean 40
C. Derivate des Bornylamins und Neobornylamins 41
Darstellung des Bornylamins 41
1. Salicylaldehyd-d(+)Bornylimin 44
2. Salicylaldehyd-d(—)Neobornylimin 44
3. Salicylaldehyd-d(+)Bornylimin-Kupfer 46
4. Versuche zur Darstellung von Salicylaldehyd-d(—)Neobornylimin-kupfer 47

THEORETISCHER TEIL.

Von P. Pfeiffer und seinen Mitarbeitern wurde im Jahre 1931 eine interessante Verbindungsklasse aufgefunden [1]), die inneren Metallkomplexsalze von Oxyaldiminen und Oxyketiminen. Man erhält derartige Verbindungen bei der Einwirkung von Aminen bzw. Diaminen auf die Metallsalze von o-Oxyaldehyden und o-Oxyketonen [2]). Z. B.:



Zu denselben Substanzen gelangt man ausgehend von den Schiffschen Basen durch Einwirkung von Metallsalzen:



1) J. pr. Ch. 129, 163 (1931).
2) P. Pfeiffer, A. 503, 84 (1933).

Wie aus den Formelbildern hervorgeht, erhält man mit Monoaminen Verbindungen, die in Bezug auf die Nebenvalenzringe bicyclisch sind; mit Diaminen bilden sich tricyclische innere Komplexsalze. Durch Variation der Carbonylverbindung, des Amins bzw. Diamins, und des Metalls, ergibt sich eine große Mannigfaltigkeit in dieser Verbindungsklasse.

In der vorliegenden Arbeit werden sachlich neue bi- und tricyclische Komplexsalze des Kupfers und Nickels beschrieben, die nach den beiden oben angegebenen Methoden dargestellt worden sind. Es hängt von der Natur der reagierenden Stoffe ab, welche der beiden Darstellungsweisen vorzuziehen ist. Häufig gelingt der Umsatz nur nach einer der beiden Methoden.

Maßgebend für die Untersuchung waren strukturchemische und stereochemische Gesichtspunkte. Es ist einerseits gelungen, die Aldiminkomplexsalze eng mit den entsprechenden Verbindungen der o-Oxyazoreihe zu verknüpfen, andererseits konnte ein wesentlicher Beitrag zur Frage nach der Lagerung der vier Liganden um die zentralen Metallatome geliefert werden.

Es sollen im folgenden zunächst die neuen bicyclischen und dann die tricyclischen Komplexsalze beschrieben werden.

I. Bicyclische Komplexsalze.

Während tricyclische Aldiminkomplexsalze schon in großer Zahl bekannt und ihre chemischen Eigenschaften gut untersucht sind[3]), sind bicyclische Komplexsalze dieser Verbindungsklasse bisher nur in ganz geringer Zahl bekannt.

Außer den von P. Pfeiffer[4]) untersuchten Verbindungen, die als Aminkomponente Ammoniak haben, sind in der Literatur nur folgende vier Komplexsalze dieses Typs beschrieben, die sich nur in der Aminkomponente unterscheiden.

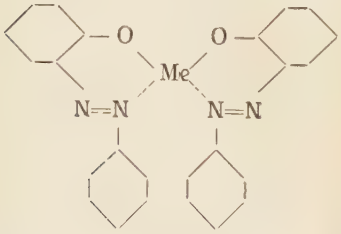
Zwei mit aliphatischen Aminen: Salicylaldehyd-methylimin-kupfer[5]) und Salicylaldehyd-amylimin-kupfer[6]) und zwei mit aromatischen Aminen: Salicylaldehyd-anil-kupfer[6])[7]) und Salicylaldehyd-benzylimin-kupfer[5]).

Über ihre chemischen Eigenschaften wird fast nichts ausgesagt. Nur vom Salicylaldehyd-anil-kupfer wird erwähnt, daß es unbeständig ist gegen verdünnte Säuren, eine Tatsache, die, wie sich herausgestellt hat, für bicyclische innere Aldiminkomplexsalze ganz allgemein gilt.

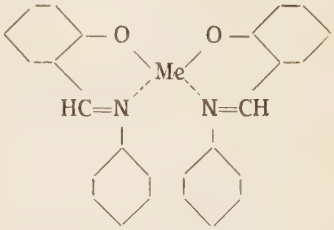
[3]) P. Pfeiffer, A. 503, 84 (1933).
[4]) J. pr. Ch. 129, 163 (1931).
[5]) Delépine, Bull. (3) 21, 944 (1899).
[6]) Schiff, A. 150, 197 (1869).
[7]) Zetzsche, Helv. 8, 596 (1925).

A. Vergleich der bicyclischen Aldiminkomplexsalze mit den Azokomplexsalzen.

Die hier untersuchten Aldiminkomplexsalze mit den aromatischen Aminen o-, m- und p-Aminophenol und Anilin bilden Vergleichssubstanzen zu den von W. Scholl [8]) dargestellten inneren Komplexen von o-Oxyazokörpern. Denkt man sich in diesen eines der Stickstoffatome der Azogruppe durch eine CH-Gruppe ersetzt, so gelangt man zu den Komplexsalzen der Schiffschen Basen. Z. B.:

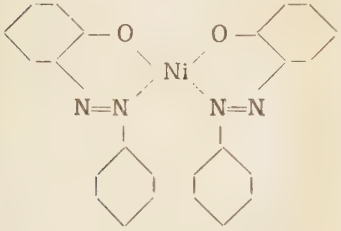


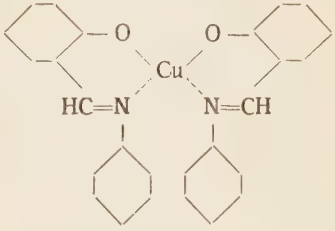
Azokomplexsalz



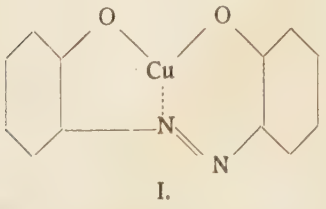
Aldiminkomplexsalz

Von den einfachsten Ausgangszubstanzen o-Oxyazobenzol bzw. Salicylaldehyd-anil sind die Komplexsalze bereits bekannt. Vom Azokörper das Nickelsalz [8]), vom Azomethin das Kupfersalz [9]) [10]).

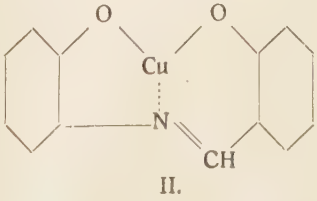




Dem o,o'-Dioxyazobenzol-kupfer I entspricht das von mir dargestellte Salicylaldehyd-o-oxyphenylimin-kupfer II:



I.



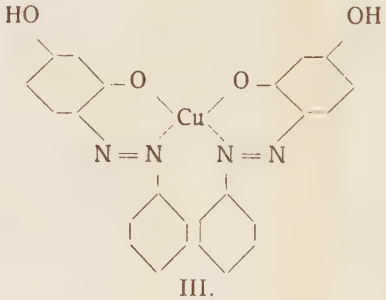
II.

[8]) W. Scholl, Diss. Bonn (1936).
[9]) u. [10]) Schiff, Zetzsche, l. c.

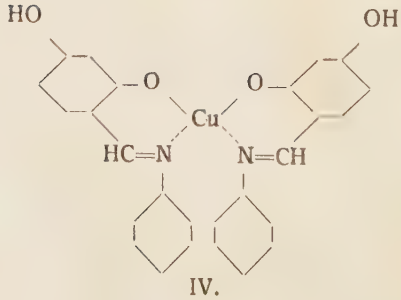
Diese beiden Komplexsalze fallen aus der Reihe der spiranartig gebauten Substanzen heraus. Es soll daher erst zum Schluß näher auf sie eingegangen werden.

Zu den Aldiminen aus m- und p-Aminophenol sind in der Azoreihe bisher keine analogen Substanzen bekannt. m- und p-Oxyazobenzol hätten eventuell Komplexsalze mit höhergliedrigen Nebenvalenzringen ohne freie Hydroxylgruppe geben können, also Substanzen, für die bei den Aldiminkomplexen keine Analogie existiert. Die Darstellung dieser Azokomplexe gelang jedoch nicht. Das zeigt, daß die allgemeine Bevorzugung von 5- und 6-Ringsystemen, die man bekanntlich auch bei den Nebenvalenzringen komplexocyclischer Verbindungen beobachtet, in der Azoreihe auch streng gültig ist. Bei den tricyclischen Aldiminkomplexen finden sich auch höhergliedrige Nebenvalenzringe (allerdings nur solche zweiter Art), auf die erst später eingegangen werden soll.

Von großer Bedeutung für den Vergleich von Verbindungen der Azo- und Aldiminreihe sind die beiden folgenden Komplexzalze III und IV,



III.



IV.

da ihre freien Hydroxylgruppen geeignete Angriffspunkte für chemische Umwandlungen sind.

a) Vergleich von Benzolazoresorcin-kupfer III mit Resorcylaldehyd-anil-kupfer IV.

Die beiden Verbindungen sind dem Aussehen nach sehr ähnlich: beide bilden dunkelbraune Kristalle. Auch ihre Löslichkeitsverhältnisse gleichen sich, nur, daß das Aldiminkomplexsalz durchgehend leichter löslich als der Azokomplex ist.

Ganz unterschiedlich verhalten sich aber die beiden Komplexsalze bei der Untersuchung der Stabilität gegenüber chemischen Agentien. Während der Azokomplex zwar von verdünnten Säuren zerstört wird, zeigt er eine große Beständigkeit gegen Alkalien. Er läßt sich in alkalischer Lösung methylieren und benzoylieren: Methylierungsprodukt und benzoylierte Substanz lassen sich in gut kristallisierter Form isolieren. Resorcylaldehyd-anil-kupfer wird beim Versuch der Benzoylierung in Pyridin sofort zerstört. Es kristallisieren blaugrüne, wasserlösliche Nadeln aus, die wahrscheinlich ein Pyridinkupfersalz darstellen. (Die Substanz wurde nicht weiter untersucht). Auch von verdünnter wäßriger Lauge wird der Aldiminkomplex bei Zimmertemperatur nach kurzer Zeit völlig aufgespalten. Fast ebenso instabil erweist sich das isomere Produkt, Salicylaldehyd-p-oxyphenyl-imin-kupfer, das beim Versuch der Benzoylierung in Pyridinlösung vollkommen zerstört wird. Gegen Alkalien ist es etwas beständiger: von 1%iger Lauge wird es bei Zimmertemperatur nicht merklich angegriffen. Von stärkerer Lauge wird aber auch diese Verbindung nach einiger Zeit völlig zersetzt.

b) Vergleich von o,o'-Dioxyazobenzol-kupfer I mit Salicylaldehyd-o-oxyphenylimin-kupfer II.

Die Zusammensetzung dieser Komplexsalze ergibt sich aus den Analysenresultaten; für die angegebenen Formulierungen — Kombinationen von Nebenvalenz-5er und 6er-Ringen — sprechen folgende Gründe:

Nebenvalenz-5-Ringe mit Hauptvalenzbindung zum Sauerstoff und Nebenvalenzbindung zum Stickstoff sind in anderen Kombinationen längst bekannt; entsprechende Nebenvalenz-6-Ringe kommen ebenfalls in Komplexsalzen vor. Die Möglichkeit zu ihrer Bildung besteht also durchaus.

Der Aldiminkomplex kann nicht den Komplexsalzen mit m- und p-Aminophenol analog gebaut sein, da seine Unlöslichkeit in Alkalien zeigt, daß keine freie Hydroxylgruppe vorhanden ist. Der sehr hohe Schmelzpunkt und die Unlöslichkeit in den meisten organischen Lösungsmitteln steht im Gegensatz zu den Erfahrungen bei den spiran-

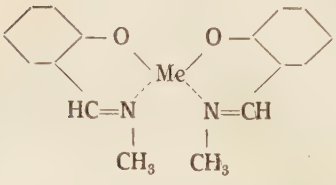
artig gebauten bicyclischen Komplexsalzen. Es muß hier also eine andere Konstitution vorliegen.

In sehr vielen anorganischen und organischen Verbindungen hat sich Kupfer als koordinativ vierwertiges Element erwiesen. Die große Tendenz der Aldiminverbindung II zur Addition verschiedenster Sotffe (Ammoniak, Nitrobenzol, Pyridin und Anilin) wird durch die Koordinationslücke am Kupferatom, die sich bei der gewählten Formulierung des Komplexsalzes ergibt aufs einfachste erklärt, zumal je 1 Molekül Nitrobenzol und 1 Molekül Pyridin angelagert wird; die Ammoniakverbindung enthält allerdings noch ein halbes Molekül Wasser[11]).

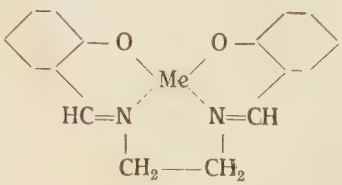
Die Ähnlichkeit des Azokomplexes mit dem Aldiminkomplex ist sehr groß: es sei die Unlöslichkeit beider Verbindungen in fast allen organischen Lösungsmitteln und die Möglichkeit, sie aus sehr viel siedendem Nitrobenzol umzukristallisieren erwähnt; auch lassen sich beide aus einem Gemisch von Methylalkohol und konzentriertem wässrigem Ammoniak umkristallisieren, wobei sowohl der Azo- wie der Aldiminkomplex ein Molekül Ammoniak + ein halbes Molekül Wasser addieren.

Das entsprechende Aldimin-nickelsalz zeigt nicht diese große Fähigkeit Addenden aufzunehmen. Es läßt sich aus viel Methylalkohol umkristallisieren, ohne diesen zu addieren. Der Versuch der Ammoniakaddition führte zu keinem eindeutigen Ergebnis. Es wurde zwar Ammoniak angelagert, aber nicht in stöchiometrischen Verhältnissen.

B. Vergleich der bicyclischen mit den tricyclischen Aldiminkomplexsalzen.



a



b

Wie schon in der Einleitung erwähnt wurde, sind die Bildungsmöglichkeiten und Bildungsbedingungen für bicyclische und tri-

[11]) Die Anilinverbindung wurde nicht analysiert.

cyclische Komplexsalze durchaus gleich; der Unterschied besteht nur darin, daß einmal Monoamine (a), das andere Mal Diamine (b) zur Reaktion gebracht werden. In beiden Fällen geht der Umsatz sehr glatt von statten, und man erhält in guter Ausbeute gut kristallisierende Substanzen, die spiranartig um ein zentrales Metallatom gebaut sind. (Ausnahmen bilden einige schwer kristallisierende tricyclische Komplexe, die höhergliedrige Nebenvalenzringe enthalten.)

Bi- und tricyclische Aldiminkomplexe mit gleichem Metallatom zeigen nur geringe Unterschiede in den Farben. Besonders die Aldimin-kupferkomplexe (die Ketimin-kupferkomplexe sind etwas anders gefärbt) haben in beiden Reihen eine überraschende Ähnlichkeit des Farbtones und der Farbintensität.

Aldimin-kupferkomplexe mit aliphatischen Monoaminen oder Diaminen sind fast stets dunkelgrün bis dunkelolivgrün gefärbt. Bei aromatischen Aminkomponenten herrschen noch dunklere, mehr braune, braunrote bis fast schwarze Tönungen vor.

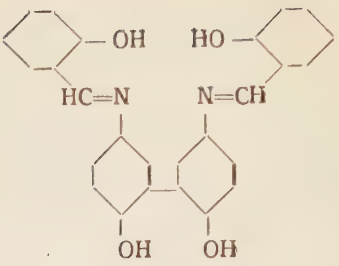
Der Vergleich der bicyclischen Aldiminkomplexsalze mit den entsprechenden Komplexsalzen der Azoreihe ergab als wesentliches Moment die auffallend geringe Alkalistabilität der Aldiminverbindungen gegenüber der großen Alkalistabilität der Komplexsalze der Azoreihe. Diese leichte Angreifbarkeit durch Alkalien ist aber auf die bicyclischen Aldiminkomplexsalze beschränkt. Denn die tricyclischen Aldiminsalze sind ebenso stabil gebaut wie die Komplexsalze der Azoreihe. Bei beiden Reihen lassen sich in alkalischer Lösung Methylierungen und Benzoylierungen durchführen[12]).

Die Unbeständigkeit der Komplexsalze gegenüber alkalischen Einwirkungen ist in der Aldiminreihe also auf die bicyclischen Komplexsalze beschränkt und für sie charakteristisch.

Es wurden noch einige Versuche angestellt, um solche Komplexsalze der Aldiminreihe mit aromatischen Resten zu erhalten, bei denen die Benzolkerne direkt miteinander verknüpft sind, die also zur Biphenylreihe gehören, d. h. in Bezug auf die Nebenvalenzringe nicht bicyclisch sondern tricyclisch sind. Dementsprechend wurde versucht in die neu dargestellten Schiffschen Basen aus

---

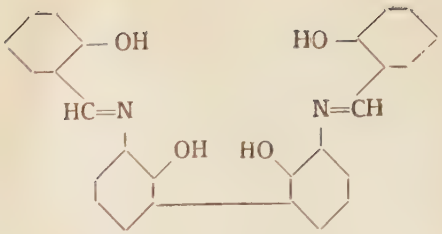
[12]) P. Pfeiffer, A. 503, 84 (1933).



V.

Salicylaldehyd und 2,2'Dioxy-5,5'diaminobiphenyl

und



VI.

Salicylaldehyd und 2,2'Dioxy-3,3'diaminobiphenyl

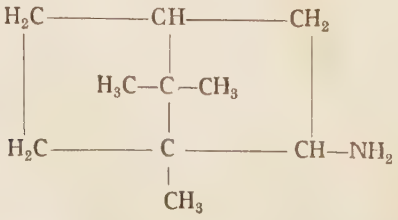
Kupfer komplex einzuführen, aber ohne Erfolg. Entweder wurde das Ausgangsmaterial zurückerhalten, oder aber es entstanden Produkte undefinierbarer Art.

C. Cottoneffekt bei den bicyclischen Aldiminkomplexen.

Die tricyclischen Komplexsalze der Aldiminreihe zeigen nach H. Pfitzner [13]) dann ausgesprochenen Cottoneffekt, d. h. anormale Rotationsdispersion, wenn man in sie asymmetrische Kohlenstoffatome einführt. Über die Ursache dieses Cottoneffektes und seine stereochemische Bedeutung wird im nächsten Abschnitt Näheres mitgeteilt.

Wichtig war nun die Beantwortung der Frage, ob der Cottoneffekt sich auch bei den bicyclischen Komplexsalzen der Aldiminreihe bei der Einführung asymmetrischer Kohlenstoffatome beobachten läßt. Das ist in der Tat der Fall, so daß der in den tricyclischen Verbindungen vorhandene Nebenvalenzring zweiter Art ohne Bedeutung für das Zustandekommen der anormalen Rotationsdispersion ist.

Als optisch aktives Monamin wurde Bornylamin gewählt.

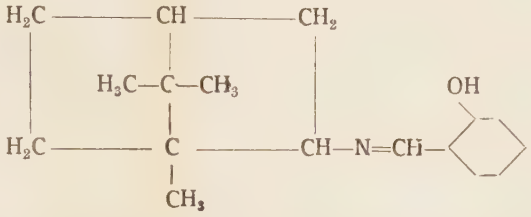


Zu seiner Darstellung wird Campheroxim mit Natrium und Amylalkohol reduziert. Es entstehen dann nebeneinander Bornylamin und

[18]) H. Pfitzner, Diss. Bonn, 1935.

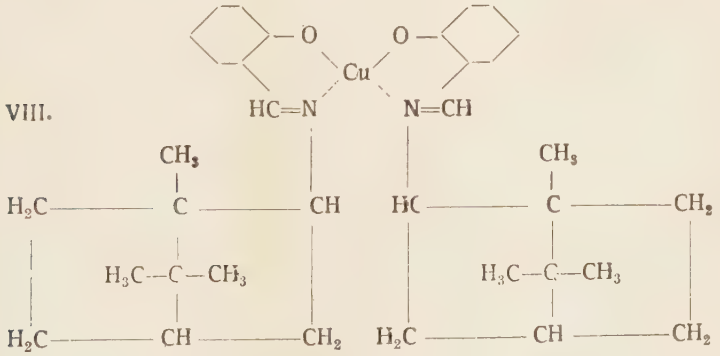
Neobornylamin, die sich durch die Asymmetrie des die Aminogruppe tragenden Kohlenstoffatoms unterscheiden. Die Hauptmenge in dem Reduktionsprodukt besteht aus Bornylamin, welches vom Neobornylamin durch fraktionierte Kristallisation des Kondensationsproduktes mit Formylcampher getrennt werden kann. Mit Salicylaldehyd gibt Bornylamin eine hellgelb gefärbte Schiffsche Base vom Schmelzpunkt 62°. Sie kristallisiert in Nadeln und besitzt die Konstitutionsformel:

VII.



Das Kupferkomplexsalz, dem diese Schiffsche Base zu Grunde liegt, wurde aus Salicylaldehydkupfer durch Umsatz mit Bornylamin erhalten. Es bildet aus Alkohol kristallisierende tiefdunkelgrüne Kristalle, die bei 202° schmelzen. Die Analysendaten bestätigen die erwartete Zusammensetzung:

VIII.



Während die optischen Messungen bei der Schiffschen Base vollkommen normalen Verlauf der Drehungskurve im sichtbaren Gebiet ergeben (vgl. S. 46 Kurve a im experimentellen Teil), zeigt das Komplexsalz, wie erwartet wurde, ausgesprochenen Cottoneffekt. (Vgl. S. 47 im experimentellen Teil). Alle vermessenen Drehwerte sind positiv, doch läßt die starke Annäherung der Kurve an die O-Linie einen Durchgang durch diese bei längeren Wellen erwarten. Nach einem zuerst starken Anstieg beim Übergang von längeren zu kürzeren

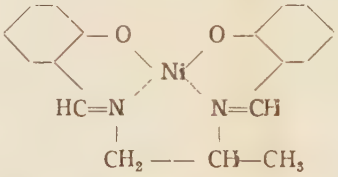
Wellen erreicht die Drehungskurve bei 589 mμ mit $[a] = 1130°$ ihr Maximum, und fällt daraufhin ebenso steil wieder ab.

Es wurde auch versucht ein entsprechendes Kupferkomplexsalz des Neobornylamins darzustellen. Zwar gelang die Darstellung einer aus wäßrigem Alkohol umzukristallisierenden, hellgelb gefärbten Schiffschen Base mit Salicylaldehyd, die bei 36° schmilzt; ein kristallisiertes Kupfersalz ließ sich jedoch nicht erhalten.

II. Tricyclische Komplexsalze.

Die konstitutionschemischen Fragen sind in Bezug auf tricyclische Aldiminkomplexsalze weitgehend gelöst. Leitendes Moment für die Darstellung der hier bearbeiteten Verbindungen war die Frage nach dem räumlichen Bau derartiger Komplexsalze.

Von H. Pfitzner [14]) ist, wie schon weiter oben erwähnt, die für stereochemische Betrachtungen bedeutsame Tatsache gefunden worden, daß gewisse tricyclische Komplexsalze der Aldiminreihe dann anormale Rotationsdispersion zeigen, wenn sie ein asymmetrisches C-Atom in rechtsdrehender oder linksdrehender Form enthalten. Ein typisches Beispiel hierfür ist die Verbindung,



Salicylaldehyd-propylendiimin-kupfer

die mit Hilfe von aktivem (+) und (—) Propylendiamin hergestellt wurde.

Dieser Cottoneffekt äußert sich darin, daß im sichtbaren Teil des Spektrums mit sich ändernder Wellenlänge des angewandten Lichtes keine gleichmäßige Zunahme oder Abnahme der Drehungswerte erfolgt; vielmehr geht beim Cottoneffekt die Drehungskurve durch ein Maximum oder ein Minimum, wobei sehr häufig die O-Linie durchschnitten wird.

Nach unseren heutigen theoretischen Vorstellungen über den Cottoneffekt können zwei Ursachen vorliegen:

1. Durch den Einfluß des asymmetrischen Kohlenstoffatoms hat sich ein asymmetrisches Kupferatom herausgebildet, welches so gleichzeitig als Chromophor und als Asymmetriezentrum wirkt.

[14]) H. Pfitzner l. c.

2. Das absorbierende (chromophore) Kupferatom befindet sich in unmittelbarer Nachbarschaft des asymmetrischen Kohlenstoffatoms (am Rande des C-Asymmetriezentrums) und bedingt so, ohne selbst Asymmetriezentrum zu sein, durch Vicinalwirkung den Cottoneffekt.

Um zwischen diesen beiden Möglichkeiten entscheiden zu können, mußte das asymmetrische C-Atom weiter vom Kupfer-Atom weggerückt werden, um so die Vicinalwirkung auszuschalten.

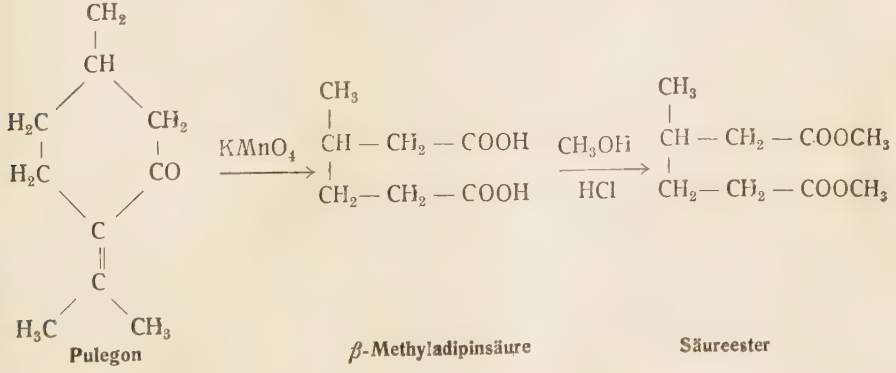
Zu diesem Zweck wurden tricyclische Komplexsalze mit aktivem β-Methyltetramethylendiamin und mit Camphoceandiamin dargestellt; sie bilden Vergleichssubstanzen zu den Verbindungen mit aktivem Propylendiamin und cis-1,2,2 trimethyl-cyclopentan-1,3diamin[15]. In diesen neuen Komplexsalzen ist die Entfernung des Metallatoms vom asymmetrischen C-Atom so groß, daß mit Bestimmtheit ausgesagt werden kann:

Eine Vicinalwirkung des asymmetrischen C-Atoms auf das Metallatom ist nicht mehr möglich.

Die Darsetllung der beiden Diamine ging von optisch aktiven Naturstoffen aus, von Pulegon und von der Camphersäure. Auf diese Weise wurde allerdings jedes Mal nur die eine der beiden optischen Antipoden erhalten, doch erübrigte sich so die häufig schwierige und zeitraubende Spaltung der Racemate.

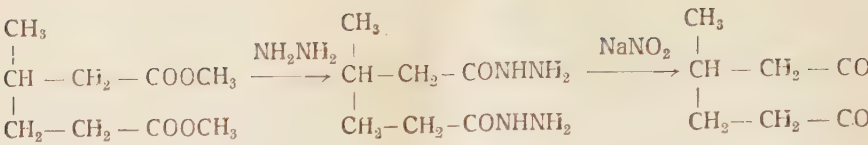
A. Komplexsalze des aktiven β-Methyltetramethylendiamins als Aminkomponente.

Aktives β-Methyltetramethylendiamin wird durch Curtiusschen Abbau des Hydrazids der β-Methyl-adipinsäure erhalten. Die Säure selber bildet sich, allerdings nur in mäßiger Ausbeute, bei der oxydativen Aufspaltung von Pulegon mit Kaliumpermanganat. Der Reaktionsverlauf, der zu dem Diamin führt, ist folgender:



Pulegon **β-Methyladipinsäure** **Säureester**

[15]) H. Pfitzner l. c.



β-Methyltetramethylendiamin

Das salzsaure Diamin ist eine farblose, hygroskopische Substanz, die direkt zur Darstellung der Komplexsalze verwendet werden konnte, ohne daß die Isolierung des freien Amins notwendig war.

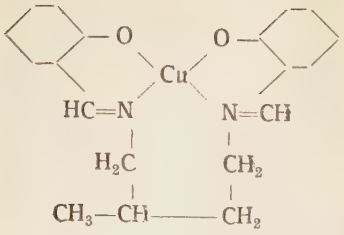
Die Bildung der Schiffschen Base läßt sich leicht erreichen, wenn man berechnete Mengen von salzsaurem Diamin und Salicylaldehyd einige Zeit lang in alkoholischer Lösung am Rückfluß kocht. (Um freiwerdenden Chlorwasserstoff zu binden, wird Natriumacetat zugesetzt.) Mit Wasser läßt sich die Schiffsche Base aus der alkoholischen Lösung ausfällen. Aus der zuerst milchigen Flüssigkeit kristallisiert die Schiffsche Base nach einigem Stehen in feinen hellgelben Kristallen aus.

Um das optische Verhalten der Schiffschen Base mit dem ihrer zugehörigen Komplexsalze vergleichen zu können, wurden ihre Drehwerte im sichtbaren Gebiet des Spektrums bestimmt.

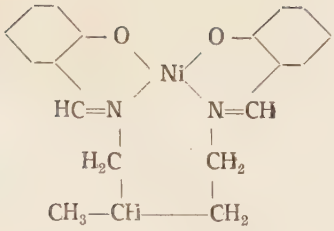
Da diese Schiffsche Base nur sehr schwach gefärbt ist, und man daher ziemlich konzentrierte Meßlösungen verwenden kann, so läßt sich bei ihr eine große Meßgenauigkeit erreichen.

Die Drehungskurve des Salicylaldehyd-β-methyltetramethylendiimins zeigt vollkommen normalen Verlauf (Kurve im experimentellen Teil S. 32): gleichmäßigen Anstieg der Drehwerte mit Abnahme der Wellenlänge des Lichts.

Zur Darstellung des Kupfer- und des Nickelkomplexsalzes des Salicylaldehyd-β-methyltetramethylendiimins wurden die beiden in der Einleitung skizzierten Methoden angewendet; die Komplexsalze ließen sich sowohl nach dem einen wie nach dem anderen Verfahren erhalten. Am besten eignet sich in diesem Falle zur Darstellung der Komplexsalze der Umsatz der Schiffschen Base mit dem betreffenden Metallacetat.



IX.



X.

Die beiden Komplexsalze, denen die obigen Formeln zukommen, ließen sich nur schwierig kristallisieren. Der Grund hierfür liegt wahrscheinlich in der Größe des Nebenvalenzringes zweiter Art; ist dieser ein 5er- oder 6er-Ring, so bildet die Kristallisation nie Schwierigkeiten. Ähnliche ungünstige Verhältnisse finden sich bei den Komplexsalzen des Camphoceandiamins.

Verschiedene Ansätze zeigten, daß die Komplexsalze eine große Empfindlichkeit gegen Spuren von Verunreinigungen besitzen. Die an sich schon geringe Kristallisationstendenz wird durch Verunreinigungen wesentlich herabgesetzt.

Das reine Kupfersalz bildet dunkelolivgrüne Blättchen, das Nickelsalz wird in helleren grünen Kristallen erhalten.

Für die optischen Messungen der Komplexsalze mußten wegen ihrer starken Farbigkeit ziemlich verdünnte Meßlösungen verwendet werden. Beim Kupferkomplex betrug die angewandte Konzentration nur 0,024 (g in 100 ccm Lösungsmittel) d. h. also nur etwa $^1/_{70}$ von der der Schiffschen Base. Beim Nickelkomplex liegen die Verhältnisse etwas günstiger (Konzentration der Meßlösung etwa $^1/_{17}$ von der der Schiffschen Base). Daraus folgt, daß die Werte für $[\alpha]$ bei den Komplexsalzen nicht so genau sein können, wie bei der Schiffschen Base. Da aber in dieser Untersuchung der Gesamtverlauf der Drehungskurven und nicht die einzelnen Werte von Wichtigkeit sind, so spielen geringe Abweichungen keine Rolle. Daher wurde auch darauf verzichtet, Einflüsse von Temperatur und Lösungsmittel auf die Drehwerte zu untersuchen, da diese Faktoren an dem typischen Kurvenbild im allgemeinen nichts ändern [16].

Die beiden Komplexsalze Salicylaldehyd-β-methyl-tetra-methylendiimin-kupfer und Salicylaldehyd-β-methyl-tetra-methylendiimin-nickel zeigen ausgesprochenen Cottoneffekt.

Die Drehungskurve des Kupfersalzes (S. 33 im experimentellen Teil) fällt beim Übergang von längeren zu kürzeren Wellen des einge-

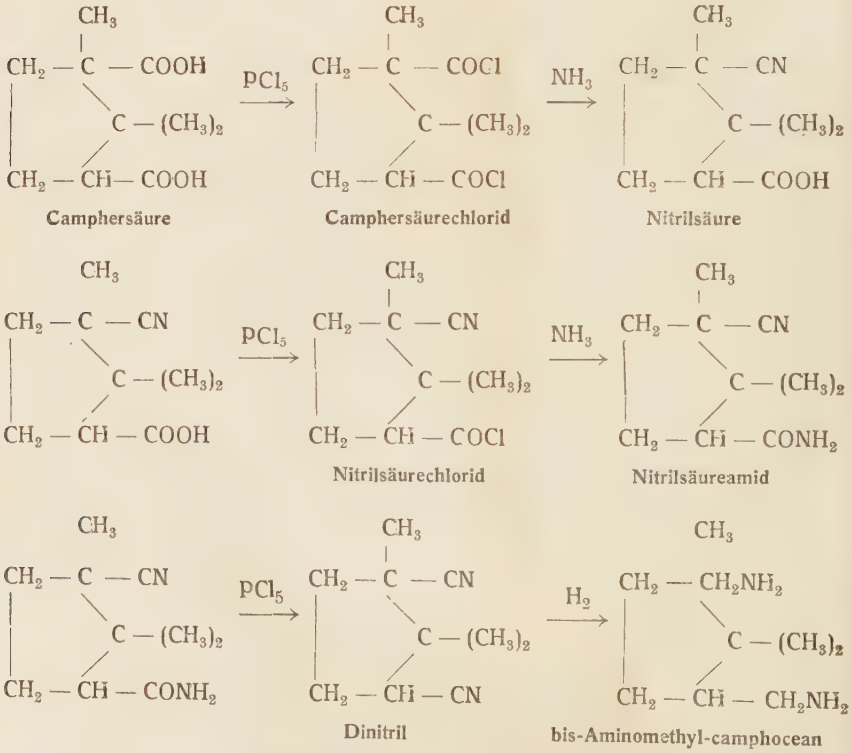
[16] Z. B. Kaegi, A. 420, 33 (1919).

strahlten Lichtes zuerst ab, schneidet bei 607 mμ die O-Linie, fällt weiter bis zu einem Minimum bei 581 mμ mit einem Drehwert von $[a] = -172°$, steigt dann an und schneidet die O-Linie bei etwa 544 mμ zum zweiten Mal.

Beim Nickelkomplex liegen fast alle Drehwerte im negativen Gebiet. (Drehungskurve S. 35 im experimentellen Teil). Gleich am Anfang des vermessenen Spektralbereichs wird (bei etwa 672 mμ) die O-Linie geschnitten. Einem sehr steilen Abfall, der bei etwa 556 mμ mit −2090° das Minimum erreicht, folgt ein ebenso steiler Anstieg.

B. Komplexsalze mit bis-Aminomethyl-camphocean als Aminkomponente.

Als Camphoceandiamin wird das Amin bezeichnet, das man durch Reduktion des Dinitrils der Camphersäure erhält. Seine Darstellung erfolgt über mehrere Zwischenstufen,



die, mit Ausnahme des Nitrilsäurechlorids, das gleich weiter verarbeitet wurde, sämtlich isoliert werden. Die Ausbeuten bei den einzelnen Re-

aktionsstufen sind sehr verschieden. (Vgl. die Angaben im experimentellen Teil.) Wie beim β-Methyl-tetramethylendiamin wurde auch hier das salzsaure Salz, das farblose Kristalle bildet, zur Weiterverarbeitung verwendet, da es sich bequemer handhaben läßt, als das ölige freie Amin.

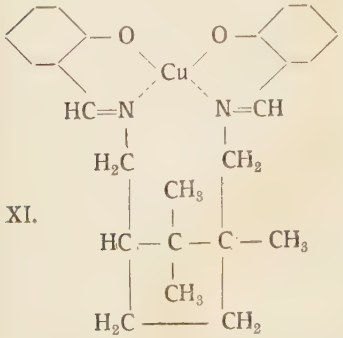
Die Darstellung der Schiffschen Base erfolgt, analog wie beim β-Methyl-tetramethylendiamin, durch mehrstündiges Kochen einer alkoholischen Lösung äquivalenter Mengen von salzsaurem Diamin und Salicylaldehyd unter Zusatz von Natriumacetat. Die Reaktion geht nicht ganz so leicht wie beim β-Methyl-tetramethylendiamin vor sich. Aus konzentrierter alkoholischer Lösung läßt sich die Substanz umkristallisieren. Das reine Aldimin bildet hellgelbe Blättchen vom Schmelzpunkt 117°.

Die optischen Messungen ergaben einen im sichtbaren Spektralgebiet völlig normalen Verlauf der Drehungskurve. Die Schiffsche Base ist linksdrehend: $[\alpha]_D = -175°$. (Die Drehungskurve s. im experimetellen Teil S. 38).

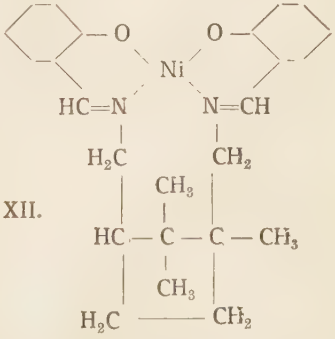
Während sich der Kupferkomplex des Camphoceandiamins nach beiden Darstellungsmethoden erhalten läßt, gelingt beim Nickelkomplexsalz die Einführung des Metalls in die Schiffsche Base nicht. Man erhält die Ausgangsprodukte unverändert zurück. Diese Feststellung bestätigt eine Erfahrung, die schon bei den bicyclischen Komplexsalzen gemacht worden ist, nämlich die, daß die Komplexe des Nickels sich nicht so leicht bilden wie die des Kupfers.

Noch ungünstiger als bei den β-Methyl-tetramethylendiamin-komplexsalzen ist das Kristallisationsvermögen bei den Komplexsalzen des bis-Aminomethyl-camphoceans. Das Kupfersalz wurde schließlich als mikrokristallines dunkelolivgrünes Pulver erhalten, der grüne Nickelkomplex ließ sich nur durch Umfällen reinigen.

XI.



XII.



Kupfer- und Nickelsalz der Schiffschen Base aus Salicylaldehyd und bis-Aminomethyl-camphocean.

Die optischen Messungen dieser beiden Komplexsalze ergaben wiederum ausgesprochenen Cottoneffekt.

Die Drehungskurve des Kupferkomplexes XI (S. 40 im experimentellen Teil) zeigt beim Übergang von längeren zu kürzeren Wellen zuerst einen steilen Abfall. Die O-Linie wird bei etwa 645 mμ gekreuzt; nach der Erreichung eines Minimums bei etwa 581 mμ mit dem Drehwert von —1567° folgt ein steiler Anstieg. Bei etwa 524 mμ wird die O-Linie zum zweiten Mal geschnitten, und die Kurve steigt weiter steil an.

Beim Nickelkomplexsalz XII (Drehungskurve S. 41 im experimentellen Teil) sind alle beobachteten Drehwerte positiv. Einem steilen Anstieg beim Übergang von längeren zu kürzeren Wellen, der bei etwa 572 mμ mit +1110° seinen Umkehrpunkt erreicht, folgt ein ebenso steiler Abfall. Die starke Annäherung der Drehungskurve an die O-Linie läßt einen Durchgang durch diese bei längeren und kürzeren Wellen vermuten. Die Untersuchung dieser Spektralgebiete ließ sich wegen der starken Färbung der Meßlösungen aber nicht durchführen.

C. Zusammenfassende Folgerungen aus den optischen Ergebnissen.

Aus der Tatsache, daß die inneren Komplexsalze aus aktivem β-Methyl-tetramethylendiamin und aktivem bis-Aminomethyl-campho-cean, in denen das chromophore Kupferatom weiter vom asymmetrischen Kohlenstoffatom entfernt ist als bei den Pfitznerschen Verbindungen, ausgesprochenen Cottoneffekt zeigen, geht unzweifelhaft hervor, daß wir es hier nicht mit einer Vicinalwirkung zu tun haben, daß vielmehr in den vorliegenden Verbindungen das Kupferatom Asymmetriezentrum ist. Das ist aber nur dann möglich, wenn die Lagerung der vier Liganden um das Kupferatom keine plane sondern eine mehr oder weniger ausgeprägt tetraedrische ist.

Zu erörtern bleibt jetzt nur noch die Frage, ob die räumliche Lagerung der vier Liganden um das Kupfer-Zentrum auch in inaktiven Komplexsalzen vorhanden ist, oder etwa erst durch die Wirkung des asymmetrischen C-Atoms hervorgerufen wird. Daß letzteres der Fall ist, geht aus folgendem hervor:

Falls wir auch in inaktiven Kupferkomplexen tetraedrische Lagerung hätten, dann lägen Racemate vor, die wir symbolisch als D, L bezeichnen können. Würden wir dann ein asymmetrisches C-Atom d einführen, so wären die beiden Kombinationen

d D und d L

möglich; diese beiden Verbindungen müßten nebeneinander entstehen

und sich — da sie ja keine Antipoden sind — durch fraktionierte Kristallisation trennen lassen. Untersuchungen im Bonner Institut haben aber gezeigt, daß nie zwei Verbindungen auftreten sondern stets nur eine einzige. Auch haben Versuche, inaktive Kupferkomplexe in die aktiven Komponenten zu spalten, nicht zum Ziel geführt.

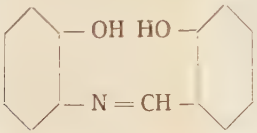
Die Befunde erklären sich ohne weiteres, wenn wir die Voraussetzung machen, daß bei den gewöhnlichen Kupferkomplexsalzen plane Konfiguration herrscht, die aber nicht statisch sondern dynamisch aufzufassen ist. Die plane Konfiguration stellt die mittlere Gleichgewichtslage der vier Liganden um das Kupferatom dar, um die die vier Liganden so hin und her pendeln, daß bald eine mehr oder weniger ausgeprägte tetraedrische Lagerung, die der D-Form, bald eine solche die der L-Form entspricht, eingenommen wird. Führen wir nun ein asymmetrisches C-Atom d ein, so wird das Gleichgewicht gestört, da ja die beiden Systeme d D und d L nicht gleichwertig sind. Die mittlere Gleichgewichtslage wird also jetzt von der planen nach der einen oder anderen Richtung hin abweichen, d. h. sie entspricht nicht mehr einer planen sondern einer räumlichen Konfiguration, es muß also Cottoneffekt auftreten. Mit dieser Auffassung harmonieren alle bisher bekannten Tatsachen auf dem Gebiete der Kupferkomplexe.

EXPERIMENTELLER TEIL.

I. Optisch inaktive Verbindungen.

A. Derivate des Salicylaldehyds.

A_1 Salicylaldehyd-o-oxyphenylimin [1]).



Zu der heißen Lösung von o-Aminophenol in Methylalkohol, die man vorher zweckmäßig mit Tierkohle entfärbt hat, gibt man die berechnete Menge Salicylaldehyd. (Auf 1 g Aminophenol 1,12 g Salicylaldehyd). Beim Abkühlen kristallisiert die Schiffsche Base in schönen roten Kristallen aus. Die aus Alkohol umkristallisierte Verbindung schmilzt bei 181°. Sie ist gut löslich in Alkohol, unlöslich in Äther.

Salicylaldehyd-o-oxyphenylimin-kupfer. (II).

Beim Zusammengießen der methylalkoholischen Lösungen von 1 g Schiffscher Base und 0,86 g Kupferacetat, fällt sofort ein grüner Niederschlag aus, der in den meisten Lösungsmitteln unlöslich ist; so ist er unlöslich in Alkohol, Äther, Benzol, Ligroin und wäßrigen Alkalien, fast unlöslich in Xylol, Chloroform und Nitrobenzol; leicht löst er sich in Pyridin und Anilin und zwar mit brauner Farbe.

Das Komplexsalz wird zweckmäßig aus Nitrobenzol umkristallisiert und gut mit Äther ausgewaschen. Es bildet dann grüne Nadeln, die 1 Molekül Nitrobenzol enthalten.

Das Komplexsalz schmilzt bei etwa 390°.

Analyse: um eine analysenreine Substanz zu erhalten, wurde das Ammoniakadditionsprodukt (vgl. weiter unten) 2 Stunden auf 160° erhitzt; unter NH_3-Abgabe färbte sich dabei die ursprünglich braune Substanz dunkelgrün.

6,464 mg Substanz : 0,297 ccm N (19°, 752 mm)
6,808 mg „ : 1,97 mg CuO

$C_{13}H_9O_2NCu$ Ber. 5,10% N Gef. 5,31% N
23,13% Cu 23,18% Cu

a) Nitrobenzoladditionsprodukt:

Beim Umkristallisieren des Komplexsalzes aus viel Nitrobenzol erhält man feine dunkelgrüne Nadeln, die in fester Bindung Nitrobenzol

[1]) Vgl. Haegele, B. 25, 2755 (1892).

enthalten; es läßt sich durch Erhitzen nicht aus dem Molekül entfernen.

Analyse: Die Substanz wurde vor der Analyse 4 Stunden auf 180° erhitzt, dann noch 3 Stunden im Vakuum auf 102°.

3,606 mg Substanz : 0,219 ccm N (18,5°, 744 mm)
$C_{13}H_9O_2N_2Cu$, $C_6H_5NO_2$ Ber. 7,06% N Gef. 6,96% N

b) Ammoniakadditionsprodukt:

Man gibt das rohe Komplexsalz in heißen Methylalkohol und läßt konzentriertes wäßriges Ammoniak zutropfen. Es entsteht eine braungrüne Lösung, aus der beim Stehen dunkelbraune Nadeln auskristallisieren.

Analyse: Die Substanz wurde lufttrocken analysiert.

14,528 mg Substanz : 1,179 ccm N (20°, 748 mm)
$C_{13}H_9O_2N_2Cu,NH_3, {}^1/_2H_2O$ Ber. 9,32% N Gef. 9,31% N

Das Ammoniakadditionsprodukt verliert bei gewöhnlicher Temperatur langsam, schneller beim Erhitzen Ammoniak und Wasser. Bei längerem Erhitzen wird das Ammoniak und das Wasser quantitativ abgespalten, und der Komplex so in reiner Form erhalten.

Verlustbestimmung: Die Substanz wurde 4 Stunden auf 150° erhitzt.

0,2811 g Substanz : 0,0247 g Verlust

Ber. (für eine Verbindung mit 1 Mol. Ammoniak + ½ Mol. H_2O)
8,65% Verlust Gef. 8,79% Verlust.

c) Pyridinadditionsprodukt:

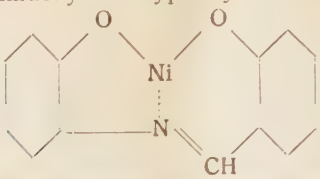
Die Lösung des Komplexes in Pyridin wird vorsichtig mit Wasser versetzt. Nach einiger Zeit kristallisiert das Pyridinadditionsprodukt in feinen, braunen Kristallnadeln aus. Das isolierte Produkt verliert schon beim Stehen an der Luft einen Teil des addierten Pyridins. Dies läßt sich schon rein äußerlich an dem Farbumschlag von braun nach grün erkennen. Außerdem gibt die Verlustbestimmung einer an der Luft getrockneten Probe viel zu niedrige Werte. (Gef. 14,1% Verlust Pyridin statt ber. 22,34%). Daher wurde die Substanz im Vakuumexsikkator in einer Pyridinatmosphäre aufbewahrt.

Verlustbestimmung: Die Substanz wurde 4 Stunden auf 180° erhitzt.

0,2877 g Substanz : 0,0634 g Verlust

Ber. (für eine Verbindung mit 1 Mol. Pyridin)
22,34% Verlust Gef. 22,03% Verlust.

Salicylaldehyd-o-oxyphenylimin-nickel.



Die heißen methylalkoholischen Lösungen von 1 g der Schiffschen Base und 1,16 g Nickelacetat werden zusammengegossen. Beim Abkühlen kristallisiert der Komplex in kleinen braunroten Kristallen aus.

Schwer löslich in Alkohol, löslich in Benzol, Pyridin und Chloroform. Der Komplex wird aus sehr viel Methylalkohol umkristallisiert und bildet dann braunrote Kristalle. Bei 355° ist das Komplexsalz noch nicht geschmolzen.

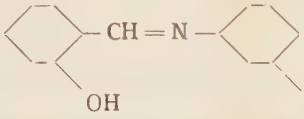
Analyse: Die Substanz wurde lufttrocken analysiert.

15,114 mg Substanz : 0,671 ccm N (21°, 760 mm)
7,556 mg „ : 4,302 mg $NiSO_4$

$C_{13}H_9O_2NNi$ Ber. 5,19% N Gef. 5,15% N
21,75% Ni 21,60% Ni

Alle Versuche chemisch einheitliche Additionsverbindungen des Nickelkomplexes darzustellen, schlugen fehl. Pyridin und auch Ammoniak werden zwar angelagert, jedoch nicht in stöchiometrischen Verhältnissen.

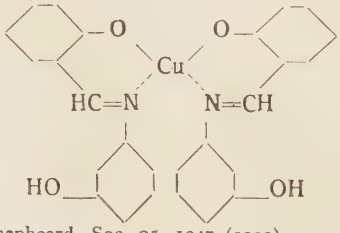
A_2 Salicylaldehyd-m-oxyphenylimin [2]).



Man gibt zu der heißen alkoholischen Lösung von m-Aminophenol die berechnete Menge Salicylaldehyd. Die Lösung wird eingeengt und in der Hitze bis zur leichten Trübung mit Wasser versetzt. Beim Abkühlen kristallisiert die Schiffsche Base in orangefarbenen Nadeln aus.

Leicht löslich in Alkohol, Äther und heißem Benzol. Die aus verdünntem Alkohol umkristallisierte Substanz schmilzt bei 130°.

Salicylaldehyd-m-oxyphenylimin-kupfer.



[2]) Vgl. Senier und Shepheard, Soc. 95, 1947 (1909).

Man gibt zu der methylalkoholischen Lösung von 1 g der Schiffschen Base etwa 0,3 g Natriumacetat und läßt die alkoholische Lösung von 0,4 g Kupferacetat zufließen. Es tritt sofort ein Farbumschlag ein; die Lösung wird tief dunkelbraun. Nach kurzem Erhitzen auf dem Wasserbad engt man stark ein und fällt dann durch vorsichtigen Ätherzusatz den Komplex in tief dunkelbraunen, fast schwarzen Kristallen aus.

Sehr leicht löslich in Alkohol und Pyridin, wenig löslich in Chloroform, unlöslich in Äther, Benzol und Ligroin.

Bei 420° ist die Verbindung noch nicht geschmolzen.

Analyse: Die Substanz wurde 3 Stunden bei 175° getrocknet.

9,892 mg Substanz : 0,486 ccm N (23°, 766,5 mm)
8,746 mg „ : 1,454 mg CuO

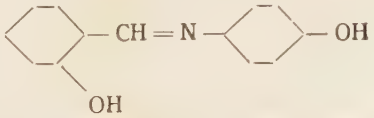
$C_{26}H_{20}O_4N_2Cu$ Ber. 5,74% N Gef. 5,71% N
13,04% Cu 13,28% Cu

Versuch zur Darstellung von Salicylaldehyd-m-oxyphenylimin-nickel.

Die alkoholische Lösung der berechneten Mengen Schiffscher Base und Nickelacetat werden auf dem Wasserbad am Rückfluß erhitzt. Beim Abkühlen und Einengen der Lösung erhält man die Ausgangsprodukte zurück.

Aus der alkoholischen bzw. benzolischen Lösung von Salicylaldehydnickel und m-Aminophenol, die einige Zeit auf dem Wasserbad am Rückfluß erhitzt wurden, entstand eine braungrüne bzw. hellgrüne Substanz, deren Analysenresultate aber nicht mit den für den Nickelkomplex berechneten übereinstimmten.

A_3 Salicylaldehyd-p-oxyphenylimin [8]).

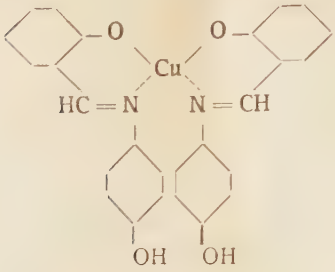


Man gibt zu der heißen Lösung von p-Aminophenol in Methylalkohol die berechnete Menge Salicylaldehyd. Durch vorsichtigen Zusatz von Wasser erhält man das Kondensationsprodukt als gelbroten kristallinischen Niederschlag.

Die Schiffsche Base läßt sich aus Benzol oder verdünntem Alkohol umkristallisieren und bildet dann gelbrote Blättchen vom Schmelzpunkt 135°.

[8]) Vgl. Haegele, B. 25, 2753 (1892).

Salicylaldehyd-p-oxyphenylimin-kupfer.



1 g der Schiffschen Base und 0,4 g Kupferacetat werden in methylalkoholischer Lösung auf dem Wasserbad 1 Stunde zum Sieden erhitzt. Die Lösung wird eingeengt. Beim Abkühlen erhält man den Komplex in dunkelroten, fast schwarzen Kristallen.

Das Komplexsalz ist unlöslich in Benzol und Xylol, löslich in Alkohol und Chloroform. In Mineralsäuren löst es sich unter Zersetzung; sehr leicht ist es in Alkalien löslich. Aus Alkohol oder Chloroform läßt sich die Verbindung umkristallisieren.

Aus Methylalkohol kristallisiert sie mit 2 Molekülen Methylalkohol in dunkelroten Kristallen vom Schmelzpunkt 265°.
Verlustbestimmung: Die methylalkoholhaltige Substanz wurde 3 Stunden auf 175° erhitzt.

0,5401 g Substanz : 0,0626 g Verlust
Ber. (für Addition von 2 Mol. Methylalkohol)
11,6% CH_3OH Gef. 11,59% CH_3OH
Analyse: (der CH_3OH-freien Substanz)
4,392 mg Substanz : 0,221 ccm N (18,5° 753 mm)
6,376 mg „ : 1,032 mg CuO
$C_{26}H_{20}O_4N_2Cu$ Ber. 5,74% N Gef. 5,84% N
13,04% Cu 13,01% Cu

Versuch der Benzolierung des Komplexsalzes:

1. in Pyridin: Der Kupferkomplex wurde in Pyridin gelöst und die berechnete Menge Benzoylchlorid zugegeben. Nach mehrstündigem Schütteln wird im Vakuum eingedampft. Der Rückstand bestand in der Hauptsache aus grünen wasserlöslichen Kristallen, wahrscheinlich einer Pyridin-kupfer-Verbindung.

2. in Kalilauge: 0,5 g des Kupferkomplexes wurden in 55 ccm n/5 Kalilauge gelöst, 0,2 g Benzoylchlorid zugegeben, und die Lösung 3 Stunden auf der Schüttelmaschine geschüttelt. Man erhält eine graubraune

Substanz, die nach viermaligem Umkristallisieren aus Benzol farblos geworden ist, und einen Schmelzpunkt von 232° hat. Dieselbe Substanz bildet sich auch beim Behandeln der dem Komplexsalz zugrunde liegenden Schiffschen Base mit Benzoylchlorid. (Der Mischschmelzpunkt der beiden Benzoylierungsprodukte zeigte keine Depression). Es lag die Vermutung nahe, daß die gefundene Substanz die benzoylierte Schiffsche Base sei, da die Analysenwerte auf ein solches Produkt genau stimmten. Es hat sich aber herausgestellt, daß sich das isomere dibenzoylierte p-Aminophenol gebildet hatte. (Der Mischschmelzpunkt mit Dibenzoyl-p-aminophenol zeigte keine Depression.)

Bei der Einwirkung von Benzoylchlorid werden also sowohl der Komplex als auch die zugehörige Schiffsche Base zerstört.

Analyse des Benzoylierungsproduktes: Die Substanz wurde 3 Stunden bei 100° getrocknet.

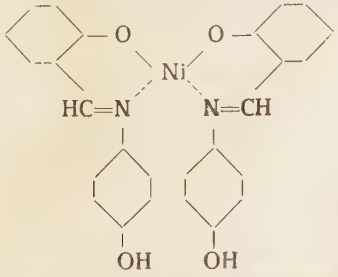
3,832 mg Substanz : 0,15 ccm N (24°, 769 mm)
5,008 mg „ : 2,14 mg H_2O
13,86 mg CO_2

$C_{20}H_{15}O_3N$	Ber. 4,42% N	Gef. 4,55% N
	4,73% H	4,78% H
	75,7 % C	75,5 % C

Bestimmung der Alkalistabilität des Komplexsalzes:

0,16 g des Komplexsalzes wurden in 30 ccm 1%iger Kalilauge gelöst. Nach 5 Stunden wurde in die tiefdunkelbraune Lösung Kohlendioxyd eingeleitet. Es wurden so 0,12 g des Komplexsalzes unverändert zurückerhalten. Die Verbindung war also gegen 1%ige Lauge durchaus beständig; sie steht so im Gegensatz zu der isomeren Verbindung Resorcylaldehydanilkupfer. (vgl. weiter unten).

Salicylaldehyd-p-oxyphenylimin-nickel.



Die Darstellung des Nickelkomplexsalzes aus der Schiffschen Base mit Nickelacetat gelingt nicht. Man erhält die Ausgangsprodukte zurück.

Das Komplexsalz läßt sich aber aus p-Aminophenol mit Salicylaldehydnickel darstellen. 1 g Aminophenol und 1,38 g Salicylaldehydnickel werden in alkoholischer Lösung längere Zeit auf dem Wasserbad am Rückfluß gekocht. Die alkoholische Lösung wird auf ein ganz kleines Volumen eingeengt und der Komplex mit Wasser ausgefällt und aus Chloroform umkristallisiert. Der Komplex bildet kleine gelbgrüne Kriställchen.

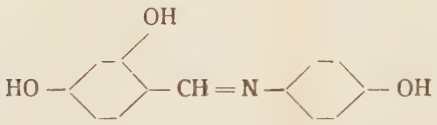
Unlöslich in Benzol und Ligroin, schwer löslich in Chloroform, leicht löslich in Alkohol, Aceton und Pyridin.

Analyse: Zur Analyse wurde die Substanz 2 Stunden bei 100° getrocknet.

8,588 mg Substanz : 0,432 ccm N (23,5°, 747 mm)
0,1224 g „ : 0,0192 g $NiSO_4$
$C_{26}H_{20}O_4N_2Ni$ Ber. 5,8 % N Gef. 5,7 % N
12,16 % Ni 12,3 % Ni

B. Derivate des Resorcylaldehyds.

Resorcylaldehyd-anil [4]).



1 g Resorcylaldehyd und 0,67 g Anilin werden in methylalkoholischer Lösung einige Zeit erhitzt; dann wird die heiße Lösung mit Wasser versetzt. Beim Abkühlen kristallisiert die Schiffsche Base in gelben Nadeln aus.

Die durch Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol oder hochsiedendem Ligroin gereinigte Substanz schmilzt bei 131°.

Unlöslich in Petroläther, löslich in Ligroin, sehr leicht löslich in Methylalkohol, Äther, Aceton, Chloroform und Benzol.

Resorcylaldehyd-anil-kupfer. (IV).

Man löst 1 g der Schiffschen Base in 50 %igem Methylalkohol und gibt 0,44 g Kupferacetat hinzu. Es tritt sofort starke Dunkelfärbung ein. Erhitzt man nun einige Zeit am Rückflußkühler, so scheidet sich beim Abkühlen eine dunkel braunviolette amorphe Substanz aus.

Aus einer nicht zu konzentrierten Benzollösung erhält man das Komplexsalz nach längerem Stehen in gut ausgebildeten braunvioletten Kristallen, die gegen 200° schmelzen.

---

[4]) Vgl. Dimroth u. Zoeppritz, B. 35, 995 (1902); vgl. Gattermann, A. 357, 336 (1907).

Unlöslich in Ligroin, gut löslich in Benzol und Xylol, sehr leicht löslich in Alkohol, Pyridin, Chloroform, Aceton und wäßrigen Alkalien.

Das kristallisierte Komplexsalz enthält 1 Molekül Benzol.

Verlustbestimmung: Die Substanz wurde 4 Stunden auf 150° erhitzt.

0,1214 g Substanz : 0,016 g Verlust

Ber. (für Addition von 1 Molekül Benzol)

13,8% Benzol gef. 14,25% Benzol.

Analyse der benzolfreien Substanz:

5,808 mg Substanz : 0,278 ccm N (24°, 756 mm)

10,812 mg „ : 1,732 mg CuO

$C_{26}H_{20}O_4N_2Cu$ Ber. 5,74% N Gef. 5,47% N

13,05% Cu 12,8 % Cu

Versuch der Benzoylierung des Komplexsalzes.

Die braune Lösung des Komplexsalzes in Pyridin färbt sich beim Zusatz von Benzoylchlorid sofort intensiv blaugrün. Allmählich kristallisieren feine hellblaugrüne wasserlösliche Nadeln aus; wahrscheinlich liegt ein Pyridin-Kupfersalz vor. Der Komplex wird also beim Versuch der Benzoylierung vollständig zerstört.

Bestimmung der Alkalistabilität:

1. Ansatz in starker Lauge: 0,17 g des Komplexsalzes wurden in 30 ccm 10%iger Kalilauge gelöst. Ohne Erwärmung war nach 5 Minuten der Komplex vollkommen zerstört. Die über dem Kupferhydroxyd-Niederschlag stehende Lösung war farblos geworden.

2. Ansatz in verdünnter Lauge: 0,17 g des Komplexsalzes wurden in 30 ccm 1%iger Kalilauge gelöst. Nach 15 Minuten begann die sichtbare Zersetzung. Es fiel ein hellblauer Niederschlag von Kupferhydroxyd aus. Nach 4½ Stunden war die Zersetzung vollkommen. Die über dem Kupferhydroxyd-Niederschlag stehende Lösung war farblos geworden.

Wie sich aus dem Benzoylierungsversuch und der Bestimmung der Alkalistabilität ergibt, ist das Resorcylaldehydanil-kupfer chemischen Einwirkungen gegenüber äußerst instabil, weit mehr als das isomere Salicylaldehyd-p-oxyphenylimin-kupfer. (vgl. die analogen Versuche).

C. Derivate des 5,5'Diamino- und 3,3'Diamino-2,2'dioxydiphenyls[5]).

Die beiden Diamine werden durch Reduktion der entsprechenden Dinitroverbindungen mit Zinn und Salzsäure dargestellt. Das Ge-

[5]) Diels u. Bibergeil, Ber. 35, 309 (1902).

misch der isomeren Dinitrokörper, das man beim Nitrieren von o-Diphenol erhält, läßt sich auf Grund der verschiedenen Löslichkeit der Substanzen trennen. Je nach den Versuchsbedingungen bei der Nitrierung erhält man eine größere Ausbeute der einen oder der anderen Verbindung.

Darstellung des 5,5'Dinitro-2,2'dioxydiphenyls.

Die Lösung von 10 g o-Diphenol in etwa 30 ccm Eisessig wird in Eis gekühlt und ziemlich rasch mit einem Gemisch von 7,5 ccm Salpetersäure (Dichte 1,4) und 5 ccm Eisessig versetzt. Man läßt einige Zeit stehen, saugt das ausgeschiedene, rotbraune Nitrierungsprodukt ab und trocknet es auf Ton.

Zur Trennung der beiden nebeneinander gebildeten Nitrokörper wird das Reaktionsprodukt 6—7 mal mit je 1 Liter Wasser ausgekocht. Das 5,5'Dinitro-2,2'dioxy-diphenyl löst sich auf (das isomere Produkt bleibt ungelöst) und fällt beim Abkühlen in gelben kristallinen Flocken wieder aus.

Zum Umkristallisieren löst man das Rohprodukt in wenig heißem Alkohol und gibt in der Hitze Wasser bis zur leichten Trübung hinzu. Beim Abkühlen scheiden sich gelbbraune Nadeln aus, die sich bei etwa 210° dunkel färben und bei höherer Temperatur unter Zersetzung schmelzen. In der Literatur ist als Schmelzpunkt 240—250° angegeben.

Reduktion von 5,5'Dinitro . 2,2'dioxy-diphenyl.

5 g des Nitroproduktes werden in 100 ccm siedendem Alkohol gelöst und mit Zinn und rauchender Salzsäure reduziert. Sobald die zuerst rotbraune Lösung nahezu farblos geworden ist, wird der Alkohol abdestilliert und der Rückstand mit Wasser verdünnt. Aus dieser Lösung wird das Zinn mit Schwefelwasserstoff gefällt. Das Filtrat vom Zinnsulfid-Niederschlag dampft man im Vakuum zur Trockne ein. Es scheidet sich so das salzsaure Diamin in farblosen Nadeln ab. Man löst sie in Wasser, kocht mit Tierkohle und fällt aus der wäßrigen Lösung das freie Diamin durch Zusatz von konzentrierter Natriumsulfitlösung aus. Das Diamin bildet schwach violett gefärbte Nadeln, die aber nach einiger Zeit an der Luft durch Oxydation nachdunkeln. Der Schmelzpunkt beträgt 246°.

Schiffsche Base aus Salicylaldehyd und 5,5'Diamino-2,2'dioxydiphenyl. (V).

Zu der heißen Aufschlämmung von 1 g Diamin in Methylalkohol wird 1,13 g Salicylaldehyd gegeben. Es tritt sofort Gelbfärbung ein und nach einiger Zeit kristallisiert eine gelbe Substanz aus. Sollte die

Trennung der beiden isomeren Nitrokörper nicht vollständig gelungen sein, so ist die gelbe Schiffsche Base durch ein isomeres rotes Produkt verunreinigt, welches sich vom 3,3'-Dinitrokörper ableitet.

Zum Umkristallisieren gibt man zu der heißen methylalkoholischen Lösung der Schiffschen Base so lange Wasser hinzu, bis gerade leichte Trübung eingetreten ist. Beim Abkühlen kristallisiert dann die Schiffsche Base in schönen, hellgelben Kristallen vom Schmelzpunkt 241° aus.

Analyse: Die Substanz wurde zur Analyse 2 Stunden bei 100° getrocknet.

5,776 mg Substanz : 0,33 ccm N (20,5°, 755 mm)

$C_{26}H_{20}O_4N_2$ Ber. 6,61% N Gef. 6,60% N

Versuch zur Darstellung des Kupferkomplexes.

Die Versuche zur Darstellung des Kupferkomplexes schlugen fehl. Entweder wurden die Ausgangsprodukte zurückerhalten, oder aber es bildete sich eine Substanz, deren Analysenresultate von den berechneten stark abwichen.

Darstellung des 3,3'Dinitro-2,2'dioxy-diphenyls.

Man löst 2 g o-Diphenol in 10 ccm Eisessig und fügt unter Eiskühlung langsam 1,5 ccm Salpetersäure (Dichte 1,4), die mit dem doppelten Volumen Eisessig verdünnt ist, hinzu. Aus der tief rotbraunen Lösung scheiden sich nach kurzer Zeit gelbe Kristalle aus. Nach dem Absaugen und Trocknen wird das Rohprodukt in heißem, absolutem Alkohol gelöst. Beim Erkalten der alkoholischen Lösung scheidet sich die o-Dinitroverbindung in feinen gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 189—190° aus.

Die Substanz ist leicht löslich in Benzol und Eisessig, ziemlich schwer in Alkohol und Äther.

Reduktion des 3,3'Dinitro-2,2'dioxy-diphenyls.

1,2 g des Dinitroproduktes werden in 100 ccm siedendem Alkohol gelöst und mit Zinn und rauchender Salzsäure bis zur Entfärbung der Lösung reduziert. Der Alkohol wird abdestilliert, die stark salzsaure Lösung mit Wasser verdünnt und das Zinn mit Schwefelwasserstoff ausgefällt. Das Filtrat vom Zinnsulfid-Niederschlag wird im Vakuum eingeengt, bis sich das salzsaure Salz abscheidet. Dieses wird in wenig Wasser gelöst, die Lösung mit Alkohol versetzt und rauchende Salzsäure zugegeben. Das salzsaure Salz scheidet sich so in reiner Form in farblosen Kristallen aus.

Die freie Base, die man aus der wäßrigen Lösung des salzsauren Salzes durch Zusatz von konzentrierter Natriumsulfitlösung erhält, bil-

det farblose Nadeln, die sich noch schneller als das isomere Diamin durch den Luftsauerstoff dunkel färben.

Schiffsche Base aus Salicylaldehyd und 3,3'Diamino-2,2'dioxydiphenyl. (VI).

Man übergießt 1 g Diamin mit Alkohol und gibt in der Kälte 1,13 g Salicylaldehyd hinzu. Die Lösung färbt sich sofort tief weinrot, und es kristallisiert bald eine rote Substanz aus. Das Rohprodukt wird aus Alkohol umkristallisiert. Man erhält so in sehr guter Ausbeute dunkelrote Kristalle, die bei 232° schmelzen.

Analyse: Die Substanz wurde zur Analyse 2 Stunden bei 130° getrocknet.

6,07 mg Substanz : 0,353 ccm N (18°, 750 mm)

$C_{26}H_{20}O_4N_2$ Ber. 6,61% N Gef. 6,73% N.

Versuch zur Darstellung des Kupferkomplexes.

Auch bei dieser Schiffschen Base gelang es nicht, einen Kupferkomplex darzustellen.

II. Optisch aktive Verbindungen.

Darstellung der Ausgangsmaterialien.

Salicylaldehyd-kupfer und -nickel[6]).

Zu einer alkoholischen Lösung von Salicylaldehyd gibt man in der Kälte die wäßrige Lösung einer berechneten Menge Kupfer- bzw. Nickelacetat. Salicylaldehydkupfer kristallisiert in dunkelgrünen Kristallen aus, während das Nickelsalz amorph ausfällt. Beim Einengen der alkoholischen Lösungen wird eine weitere Menge der Reaktionsprodukte erhalten.

Salicylaldehydkupfer: unlöslich in Äther, Aceton, Wasser, schwer löslich in Benzol, Chloroform, leicht löslich in Pyridin, heißem Alkohol, heißem Nitrobenzol.

Die Verbindung wurde aus Nitrobenzol umkristallisiert und mit Äther nachgewaschen. Sie ist bei 340° noch nicht geschmolzen.

Salicylaldehydnickel: fast unlöslich in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. Die Verbindung ließ sich nicht umkristallisieren.

A. Derivate des β-Methyl-tetramethylen-diamins.

1. Darstellung des β-Methyl-tetramethylen-diamins.

Das β-Methyl-tetramethylen-diamin erhält man durch Curtiusschen Abbau des Hydrazids der β-Methyl-adipinsäure. Die Säure

[6]) Ettling, A. 35, 254 (1840).

selber entsteht bei der Oxydation von Pulegon mit Kaliumpermanganat. Die Darstellung des Diamins verläuft über die im theoret. Teil (S. 11—12) aufgeführten Zwischenstufen.

β-Methyl-adipinsäure durch Oxydation von Pulegon[7]).

Pulegon erhält man durch Destillation von Poleyöl. Verwendet wurde die Fraktion zwischen 215° und 220°. (Siedepunkt des Pulegons nach der Literatur 214—220°).

Die Oxydation des Pulegons geschieht im wesentlichen nach den Angaben von Semmler[7]). Hiernach werden 100 Teile Pulegon in der Kälte unter etwa 10-stündigem Schütteln auf der Schüttelmaschine mit einer verdünnten wäßrigen Lösung von 210 Teilen von Kaliumpermanganat oxydiert und das restliche Pulegon mit Wasserdämpfen übergetrieben. Es wird vom abgeschiedenen MnO_2-Niederschlag abfiltriert, das Filtrat mit konzentrierter Schwefelsäure angesäuert und mehrere Male ausgeäthert. Der Ätherrückstand besteht aus *β*-Methyl-adipinsäure.

Schon Markownikoff (C 1903 II, 288) bezweifelte, daß die Oxydation so glatt und mit so guten Ausbeuten verlaufe, wie von Semmler angegeben ist. Auch von mir wurde nie eine größere Ausbeute als 50—55% erzielt, und zwar bei Ansätzen von je 10 g Pulegon. Größere Ansätze ergaben eine viel schlechtere Ausbeute. Alle Oxydationsversuche mit einem Permanganat-Überschuß, mit Salpetersäure oder mit Bichromat gaben stets noch schlechtere Ausbeuten.

Die Säure läßt sich aus Benzol unter Zusatz von Petroläther umkristallisieren; auch läßt sie sich durch Vakuumdestillation reinigen. Der Schmelzpunkt beträgt 85°.

Veresterung der Säure[8]).

Die Veresterung der Säure geschieht durch Sättigung der alkoholischen Lösung mit trockenem Chlorwasserstoff. Der Ester wird mit Wasser gefällt und mit Äther extrahiert; die ätherische Lösung wird mit wäßrigem Natriumkarbonat und mit Wasser gewaschen, mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und der Äther abdestilliert. Der Rückstand wird durch Vakuumdestillation gereinigt.

Der Dimethylester bildet eine farblose Flüssigkeit vom Siedepunkt 134—135° bei 40 mm.

Darstellung des Säurehydrazids[9]).

Die Darstellung des Hydrazids gelingt in guter Ausbeute beim Erhitzen einer alkoholischen Lösung der beiden Reaktionskomponen-

[7]) Semmler, B. 25, 3515 (1892).
[8]) Freundler, Bl. (3) 13, 7 (1895).
[9]) Vgl. Curtius und Struve J. pr. (2) 50, 295 (1894).

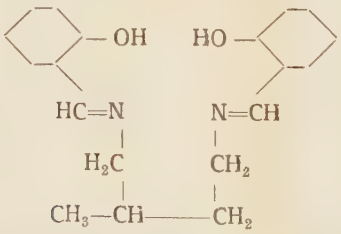
ten, während 5—6 Stunden auf dem Wasserbad am Rückflußkühler. Auf 1 g Ester werden zweckmäßig 0,9 g Hydrazinhydrat verwendet. (mol. Verhältnis 1 : 4). Alkoholzusatz nur gerade bis zur Homogenität der beiden Schichten. Beim Abkühlen erstarrt das Reaktionsprodukt zu einer festen, farblosen Masse. Diese wird abgesaugt, mit Äther zur Entfernung von beigemengtem Ester gewaschen und aus ganz reinem Methylalkohol umkristallisiert. Farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 136°.

Unlöslich in Äther, Chloroform, Benzol und Ligroin, gut löslich in Wasser und Alkohol.

Curtiusscher Abbau des Säurehydrazids[10]).

Das Hydrazid wird in der zehnfachen Gewichtsmenge eiskalten Wassers gelöst, mit Natriumnitrit (mol. Verh. etwa 1 : 3) und mit Essigsäure bis zur stark sauren Reaktion angesäuert. Das Azid fällt als bräunliches Öl aus. Es wird mit Äther ausgezogen, die ätherische Lösung mit eiskaltem Wasser gewaschen, schnell mit geschmolzenem Calciumchlorid getrocknet und mit einem Überschuß von absolutem Alkohol erwärmt. Das Reaktionsprodukt wird nach Entfernung des Alkohols im Bombenrohr in Portionen von je 5 g mit konz. Salzsäure auf 130—150° erhitzt. Der Inhalt der Röhre wird filtriert und eingedampft. Man erhält so das salzsaure hygroskopische Salz des Diamins, das ohne weitere Reinigung zur Weiterverarbeitung verwendet wurde.

2. Salicylaldehyd-β-methyl-tetramethylen-diimin.
(Schiffsche Base)



Ein Gramm salzsaures Diamin, 1,25 g Salicylaldehyd und 2 g Natriumacetat werden in alkoholischer Lösung längere Zeit auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt. Die alkoholische Lösung wird eingeengt und die Schiffsche Base mit Wasser ausgefällt. Man kristallisiert das Rohprodukt aus einer konzentrierten alkoholischen Lösung um oder fällt aus der alkoholischen Lösung mit Wasser. Nach drei-

[10]) Etaix und Freundler, Bl. (3) 17, 807 (1897).

maligem Umkristallisieren ist die Substanz rein. Sie bildet feine hellgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 67°.

Analyse: Die Substanz wurde zur Analyse bei gewöhnlicher Temperatur im Exsikkator getrocknet.

5,628 mg Substanz : 0,431 ccm N (21°, 767 mm)
5,018 mg „ : 13,530 mg CO_2
3,140 mg H_2O

$C_{19}H_{22}O_2N_2$	Ber. 9,03% N	Gef. 8,98% N
	73,54% C	73,54% C
	7,09% H	7,00% H

Die Schiffsche Base ist linksdrehend. Die Drehungskurve zeigt in dem vermessenen Teil des sichtbaren Spektrums normalen Verlauf ($[a]_D = -165°$).

Für die polarimetrischen Messungen wurde ein Landoltscher Drittelschattenapparat verwendet. (Eine genauere Beschreibung der Meßapparatur findet sich bei W. Christeleit, Dissertation Bonn, 1936). Die Werte von $[a]$ wurden nach der Formel

$$[a] = \frac{a \cdot 100}{l \cdot c}$$

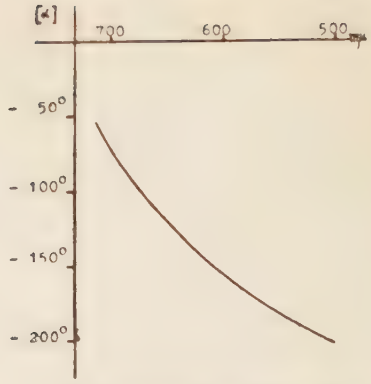
berechnet. Dabei bedeutet a den gemessenen Drehwinkel, l die Länge des Polarimeterrohres in Dezimetern (in unserem Fall immer $= 1$), c die Konzentration in Gramm pro 100 ccm Lösungsmittel.

Die Einflüsse von Temperatur und Lösungsmittel auf die Drehungswerte wurden nicht festgestellt, da es für uns nur auf den typischen Kurvenverlauf ankam, der durch diese Faktoren nicht verändert wird.

Optische Drehungsmessung der Schiffschen Base.

Salicyladehyd-β-methyl-tetramethylen-diimin, gelöst in Methylalkohol. $c = 1{,}696$ $l = 1$ dcm $t = 24°$

Wellenlänge in mμ	a	$[a]$	Wellenlänge in mμ	a	$[v]$
692	— 0,14	— 82,5	558	— 0,30	— 177
654	— 0,21	— 123,8	545	— 0,31	— 182,7
627	— 0,24	— 141,5	533	— 0,32	— 189
607	— 0,25	— 147	522	— 0,33	— 194,5
589	— 0,28	— 165	512	— 0,34	— 200
572	— 0,30	— 177	502	— 0,34	— 200



Drehungskurve der Schiffschen Base.
Salicylaldehyd-β-methyl-tetramethylendiimin.

3. Salicylaldehyd-β-methyl-tetramethylendiimin-kupfer. (IX).

Der Komplex läßt sich auf zwei verschiedene Arten darstellen: Man geht entweder vom salzsauren Diamin oder von der Schiffschen Base aus.

1. Darstellung: 1 g salzsaures Diamin, 3 g Salicylaldehyd-kupfer und 1,5 g Natriumacetat werden mit Alkohol versetzt und mehrere Stunden auf dem Wasserbad am Rückfluß gekocht. Aus der klaren olivgrünen Lösung wird der Komplex mit Wasser ausgefällt.

2. Darstellung: 1 g der Schiffschen Base, 0,16 g Kupferacetat und 0,3 g Natriumacetat werden in Alkohol auf dem Wasserbad gekocht. Es entsteht eine dunkelolivgrüne Lösung, aus der man wie vorher mit Wasser den Komplex ausfällt.

Die zweite Darstellungsart ergibt die bessere, nahezu quantitative Ausbeute.

Aus Methylalkohol kristallisiert der Komplex in dunkelgrünen Blättchen aus. Unlöslich in Ligroin, Äther und Wasser, löslich in Toluol und Alkohol, sehr leicht löslich in Pyridin, Dioxan und Benzol.

Der Kupferkomplex zeigt ausgesprochenen Cottoneffekt. Beim Übergang von längeren nach kürzeren Wellen zeigt sich zuerst eine starke Abnahme der Drehwerte. Von $[\alpha] = 729°$ bei 715 mμ fällt die Drehungskurve auf $[\alpha] = 0°$ bei 607 mμ schneidet die Nullinie und sinkt weiter ab bis auf einen Wert von $[\alpha] = -129°$ bei etwa 560 bis 550 mμ, um dann anzusteigen und bei etwa 540 mμ die Nullinie ein zweites Mal zu schneiden.

Analyse: Die Substanz wird zur Analyse 2 Stunden bei 100° getrocknet.

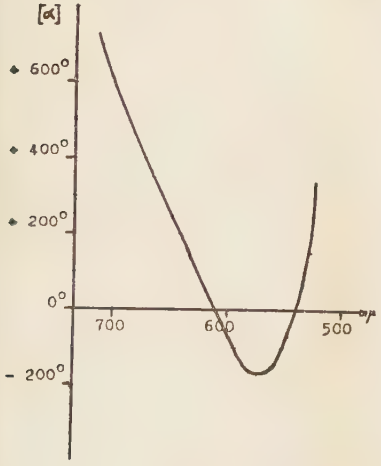
3,052 mg Substanz : 0,2 ccm N (26,5°, 766,5 mm)
8,804 mg „ : 1,922 mg CuO

$C_{13}H_{20}O_2N_2Cu$ Ber. 7,54% N Gef. 7,52% N
17,20% Cu 17,44% Cu

Optische Drehungsmessung des Kupferkomplexes. (IX).

Salicylaldehyd-β-methyl-tetramethylen-diimin-kupfer gelöst in Benzol: c = 0,024 l = 1 dcm t = 24°

Wellenlänge in mμ	α	[α]	Wellenlänge in mμ	α	[α]
715	+ 0,17	+ 729	589	— 0,02	— 85,8
692	+ 0,12	+ 514,9	581	— 0,04	— 172
670	+ 0,09	+ 387	572,5	— 0,03	— 129
654	+ 0,07	+ 301	565	— 0,03	— 129
638	+ 0,04	+ 172	558	— 0,03	— 129
627	+ 0,02	+ 85,8	551,5	— 0,01	— 42,9
616	+ 0,02	+ 85,8	538	— 0	— 0
607	+ 0	+ 0	528	+ 0,06	+ 258
597	— 0,01	— 42,9			



Drehungskurve des Kupferkomplexes. (IX).
Salicylaldehyd-β-methyl-tetramethylen-diimin-kupfer.

4. Salicylaldehyd-β-methyl-tetramethylendiimin-nickel. (X).

Analog dem Kupferkomplex bildet sich auch der Nickelkomplex nach zwei verschiedenen Verfahren.

1. 0,3 g salzsaures Diamin, 0,35 g Salicylaldehyd-nickel und 0,3 g Natriumacetat werden in Alkohol eine Stunde auf dem Wasserbad gekocht. Die klare hellgrüne Lösung wird von dem geringfügigem Bodensatz abfiltriert und der Komplex mit Wasser ausgefällt.

2. 0,35 g der Schiffschen Base, 0,31 g Nickelacetat und etwa 0,3 g Natriumacetat werden in Alkohol gelöst und eine halbe Stunde zum Sieden erhitzt. Nach dem Einengen der klaren Lösung kristallisiert der Komplex aus. Die Kristalle schließen Nickelacetat ein, das sich dadurch entfernen läßt, daß man das Rohprodukt in Alkohol löst und die Lösung mit Wasser fällt.

Auch beim Nickelkomplex ergibt die zweite Darstellungsweise eine bessere Ausbeute an Komplexsalz; sie beträgt etwa 90% der Theorie.

Aus Alkohol erhält man das Komplexsalz in grünen Blättchen. Unlöslich in Äther und Ligroin, löslich in Benzol und Alkohol, sehr leicht löslich in Chloroform und Pyridin.

Der Nickelkomplex zeigt ausgesprochenen Cottoneffekt. Die Drehwerte des vermessenen Spektralbereichs (bei 692 mμ nur wurde ein Drehwert von $[a] = +108°$ gefunden) sind fast alle negativ. Bei etwa 689 mμ wird die Abszisse geschnitten. Die Drehwerte sinken stark weiter ab und erreichen bei 565 mμ den Höchstwert von $[a] = -2090°$. Dann steigt die Drehungskurve an.

Analyse: Die Substanz wurde zur Analyse bei 170° getrocknet.

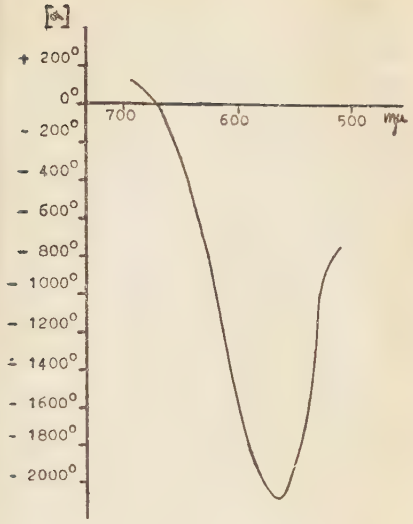
4,672 mg Substanz : 0,297 ccm N (18°, 761 mm)
12,39 mg „ : 5,279 mg $NiSO_4$

$C_{19}H_{20}O_2N_2Ni$ Ber. 7,64% N Gef. 7,47% N
16,01% Ni 16,15% Ni

Optische Drehungsmessung des Nickelkomplexes. (X).

Salicylaldehyd-β-methyl-tetramethylen-diimin-nickel gelöst in Benzol: c = 0,1093 l = 1 dcm t = 21°.

Wellenlänge in mμ	a	$[a]$	Wellenlänge in mμ	a	$[a]$
692	+ 0,1	+ 108	558	— 1,85	— 1990
670	— 0,01	— 10,8	551,5	— 1,74	— 1870
654	— 0,31	— 333	545	— 1,63	— 1752
627	— 0,83	— 893	537	— 1,39	— 1495
616	— 1,10	— 1182	533	— 1,21	— 1300
607	— 1,35	— 1452	528	— 1,00	— 1075
589	— 1,70	— 1849	522	— 0,79	— 850
581	— 1,83	— 1970	517	— 0,77	— 828
572,5	— 1,91	— 2055	512	— 0,72	— 774
565	— 1,95	— 2090			



Drehungskurve des Nickelkomplexes. (X).

Salicylaldehyd-β-methyl-tetramethylen-diimin-nickel.

B. Derivate des bis-Aminomethyl-camphoceans.

1. Darstellung des bis-Aminomethyl-camphoceans.

Als bis-Aminomethyl-camphocean bezeichnet man das Diamin, das man durch Reduktion des Camphersäuredinitrils erhält. Zu seiner Darstellung geht man von Camphersäure aus. Die im theoret. Teil (S. 14) angegebenen Zwischenstufen werden außer dem Nitrilsäurechlorid, das man gleich weiter verarbeitet, isoliert.

Camphersäurechlorid aus Camphersäure[11]).

100 g Camphersäure und 200 g Phosphorpentachlorid werden 8—10 Stunden auf genau 100° erhitzt. Entgegen den Angaben der Literatur (A. 120, 252) gelang es jedoch bei mehreren Ansätzen niemals, die Camphersäure quantitativ in das Chlorid überzuführen. Immer schied sich eine beträchtliche Menge Camphersäureanhydrid aus. Das Reaktionsprodukt wird der Vakuumdestillation unterworfen. Dabei geht zuerst das Phosphoroxychlorid über, dann nach dem Wechseln der Vorlage bei 15 mm und 145° das Säurechlorid.

Die Ausbeute betrug 53%.

Um eine bessere Ausbeute zu erhalten, wurde versucht, das Phosphorpentachlorid durch Thionylchlorid zu ersetzen, doch bildet sich hierbei fast quantitativ das Camphersäureanhydrid.

---

11) Moitessier, A. 120, 252 (1861).

Camphernitrilsäure [12]).

Man läßt 50 g Camphersäurechlorid unter Umrühren, bei guter Kühlung, langsam in 150 ccm einer bei 0° gesättigten wäßrigen Ammoniaklösung eintropfen. (Die starke Konzentration der Ammoniaklösung muß genau beachtet werden.) Das überschüssige Ammoniak wird durch etwa 8-stündiges Absaugen entfernt und die Lösung filtriert. In das Filtrat wird so lange verdünnte Salzsäure getropft, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Die zähe Substanz wird mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung getrocknet, der Äther abgedampft und der Rückstand mit einer konzentrierten Sodalösung versetzt. Dabei geht alles bis auf geringe Verunreinigungen in Lösung. Nach dem Filtrieren wird die Nitrilsäure durch sehr vorsichtigen Zusatz verdünnter Salzsäure kristallin erhalten.

Aus Wasser entstehen gut ausgebildete, farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 152°.

Die Ausbeute betrug 40%.

Camphernitrilsäureamid [13]).

Man läßt auf 10 g Nitrilsäure, die in niedrig siedendem Ligroin gelöst ist, 11,4 g Phosphorpentachlorid einwirken. Es tritt eine lebhafte Reaktion ein, die nach 4—5 Stunden beendet ist. Das Ligroin wird bei gewöhnlichem Druck, das Phosphoroxychlorid im Vakuum abdestilliert. Der feste Rückstand wird wieder in Ligroin gelöst und die Lösung zu 100 ccm einer bei 0° gesättigten wäßrigen Ammoniaklösung getropft. Nach einigem Stehen wird der Niederschlag abfiltriert. Aus Wasser umkristallisiert, bildet er lange, farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 130°.

Es wurde eine Ausbeute von 67% erhalten.

Camphodinitril [13]).

6 g Nitrilsäureamid werden mit 7 g Phosphorpentachlorid gut vermischt. Schon nach einigen Minuten setzt die Reaktion ein, die durch Erwärmen auf dem Wasserbad vervollständigt wird. Die noch warme Lösung wird auf Eis gegossen, wobei sich das Dinitril abscheidet. Aus heißem Wasser erhält man farblose Kristalle, die bei 160° schmelzen.

Die Ausbeute betrug 95%.

bis-Aminomethyl-camphocean [14]).

In die heiße Lösung von 10 g Dinitril in 800 ccm absolutem Alkohol werden möglichst schnell 80 g Natrium eingetragen. (Es ist

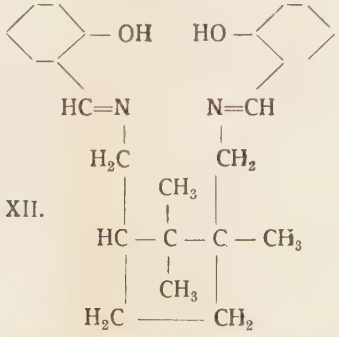
[12]) I. Bredt, B. **45**, 1422 (1912).
[13]) I. Bredt, B. 45, 1422 (1912).
[14]) I. Bredt u. N. de Souza, J. pr. Ch. **133**, 85 (1932).

sehr wesentlich, absolut wasserfreien Alkohol zu verwenden und die Zugabe des Natriums rasch zu erledigen.) Da der Alkohol bei dieser Reaktion stark ins Sieden gerät, und daher trotz Kühlung eine größere Menge davon verdampft, muß im Laufe der Reaktion erneut Alkohol zugesetzt werden. Sobald die Reaktion träge wird, erhitzt man so lange auf dem Wasserbad, bis der Rest des Metalles in Lösung gegangen ist, was mehrere Stunden in Anspruch nimmt. Das breiige Reaktionsgemisch wird so lange vorsichtig mit Eisstücken versetzt, bis sich alles gelöst hat und der Alkohol im Vakuum abgedampft. Hierbei scheidet sich das in der konzentrierten Natronlauge unlösliche Diamin als Ölschicht ab. Das Diamin wird mit Äther aufgenommen und nach dem Trocknen der Ätherschicht mit Chlorwasserstoff in Form des salzsauren Salzes erhalten. Das salzsaure Salz schmilzt beim Erhitzen auf 260° nicht. Zur Weiterverarbeitung wurde direkt das salzsaure Salz verwendet.

Die Ausbeute betrug 95%.

2. Schiffsche Base aus Salicylaldehyd und bis-Aminomethyl-camphocean.

XII.



5 g salzsaures Diamin, 4 g Salicylaldehyd und 4 g Natriumacetat werden in Alkohol mehrere Stunden auf dem Wasserbad gekocht. Beim Einengen der alkoholischen Lösung scheidet sich die Schiffsche Base in hellgelben Blättchen aus, die durch Umkristallisieren aus Methylalkohol gereinigt werden. Nach dreimaligem Umkristallisieren ist die Substanz rein. Sie schmilzt bei 117°.

Analyse: Die Substanz wurde zur Analyse drei Stunden bei 60° getrocknet.

7,538 mg Substanz : 0,501 ccm N (22°, 767 mm).

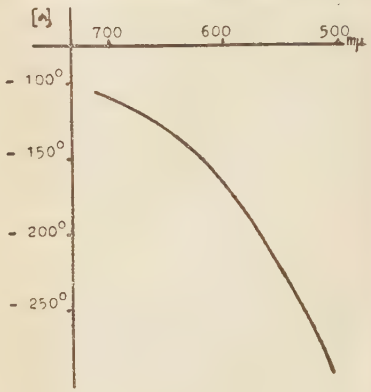
$C_{14}H_{30}O_2N_2$ Ber. 7,41% N Gef. 7,74% N

Die Schiffsche Base ist linksdrehend $[a]_D = -175°$. Sie zeigt im sichtbaren Teil des Spektrums keinen Cottoneffekt.

Optische Drehungsmessung der Schiffschen Base.

Schiffsche Base aus Salicylaldehyd und bis-Aminomethyl-camphocean, gelöst in Benzol. $c = 1{,}035$ $l = 1$ $t = 21°$.

Wellenlänge in mμ	a	$[a]$	Wellenlänge in mμ	a	$[a]$
715	— 1,08	— 104	581	— 1,88	— 195
692	— 1,21	— 117	572,5	— 1,95	— 202
670	— 1,26	— 122	558	— 2,10	— 217
654	— 1,36	— 131	545	— 2,26	— 234
638	— 1,41	— 136	538	— 2,36	— 244
627	— 1,49	— 144	533	— 2,41	— 249
616	— 1,56	— 151	528	— 2,51	— 260
607	— 1,66	— 161	522	— 2,57	— 266
597	— 1,73	— 167	512	— 2,73	— 282
589	— 1,81	— 175	507	— 2,80	— 290



Drehungskurve der Schiffschen Base aus Salicylaldehyd und bis-Aminomethyl-camphocean.

3. Kupfersalz der Schiffschen Base aus Salicylaldehyd und bis-Aminomethyl-camphocean. (XI).

0,1 g salzsaures Diamin, 0,13 g Salicylaldehyd und 0,11 g Natriumacetat werden in Alkohol mehrere Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Die zuerst grüne Farbe der Lösung schlägt bald in ein dunkles olivbraun um. Das Komplexsalz wird aus der alkoholischen Lösung durch Wasser als dunkel olivgrünes Pulver ausgefällt.

Sehr leicht löslich in Pyridin und Chloroform, löslich in Dioxan, Benzol, Toluol und Aceton, unlöslich in Ligroin.

Das Komplexsalz addiert wechselnde Mengen Lösungsmittel. Es läßt sich sehr schwer kristallisieren. Aus wäßrigem Dioxan wurde schließlich ein kristallines Pulver von olivgrüner Farbe erhalten.

Analyse: Die Substanz wurde zur Analyse 8 Stunden im Vakuum bei 130° getrocknet.

9,550 mg Substanz : 0,265 ccm N (18°, 759 mm)
4,481 mg „ : 0,809 mg CuO

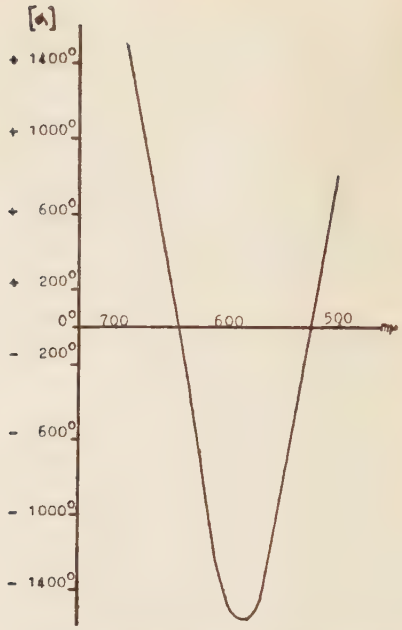
$C_{24}H_{28}O_2N_2Cu$ Ber. 6,37% N Gef. 6,41% N
14,45% Cu 14,43% Cu

Die Verbindung zeigt ausgesprochenen Cottoneffekt. Geht man von größeren zu kleineren Wellenlängen über, so fällt die Drehungskurve zunächst steil ab, durchschneidet die Nullinie bei etwa 640 mμ, erreicht bei etwa 581 mμ den tiefsten Punkt mit einem Drehwert von $[a] = -1567°$, um dann wieder steil anzusteigen, wobei sie die Nullinie bei etwa 524 mμ erneut schneidet.

Optische Drehungsmessung des Kupferkomplexes. (XI).

Kupfersalz der Schiffschen Base aus Salicylaldehyd und bis-Aminomethyl-camphocean, gelöst in Benzol. $c = 0{,}02364$ $l = 1$ $t = 19°$.

Wellenlänge in mμ	a	$[a]$	Wellenlänge in mμ	a	$[a]$
692	+ 0,36	+ 1522	558	— 0,24	— 1015
670	+ 0,22	+ 930	551,5	— 0,19	— 803
654	+ 0,07	+ 296	545	— 0,16	— 676
638	— 0,03	— 127	538	— 0,09	— 381
627	— 0,12	— 507	533	— 0,05	— 212
616	— 0,25	— 1059	528	— 0,02	— 84,5
607	— 0,31	— 1311	522	+ 0,01	+ 42,3
597	— 0,35	— 1480	517	+ 0,05	+ 212
589	— 0,36	— 1522	512	+ 0,10	+ 423
581	— 0,37	— 1567	507	+ 0,14	+ 592
572,5	— 0,34	— 1440	502	+ 0,19	+ 803
565	— 0,29	— 1228			



Drehungskurve des Kupferkomplexes. (XI). aus Salicylaldehyd und bis-Aminomethyl-camphocean.

4. Nickelsalz der Schiffschen Base aus Salicylaldehyd und bis-Amino-methyl-camphocean. (XII).

1 g salzsaures Diamin, 1,24 g Salicylaldehydnickel und 0,70 g Natriumacetat werden in Alkohol mehrere Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Die Lösung wird stark eingeengt und das Komplexsalz als amorphes grünes Pulver mit Wasser ausgefällt. Man wäscht mit Wasser nach, um anorganische Verunreinigungen zu entfernen. Der Komplex wird durch mehrmaliges Umfällen aus Dioxan mit Wasser gereinigt.

Die Darstellung des Komplexes aus der Schiffschen Base mit Nickelacetat ist nicht gelungen. Man erhält die Ausgangsprodukte quantitativ zurück.

Sehr leicht löslich in Pyridin, Chloroform, Dioxan, Benzol, Toluol und Chlorbenzol, löslich in Alkohol, unlöslich in Ligroin und Wasser.

Der Komplex addiert ein Molekül Wasser.

Verlustbestimmung: Die Substanz wurde 9 Stunden bei 150° im Vakuum getrocknet.

9,38 mg Substanz : 0,389 mg Verlust

Ber. (bei Addition von 1 Molekül Wasser)

3,94% H_2O Gef. 4,15% H_2O

Analyse: Zur Analyse wurde die Substanz wie zur Verlustbestimmung vorbehandelt.

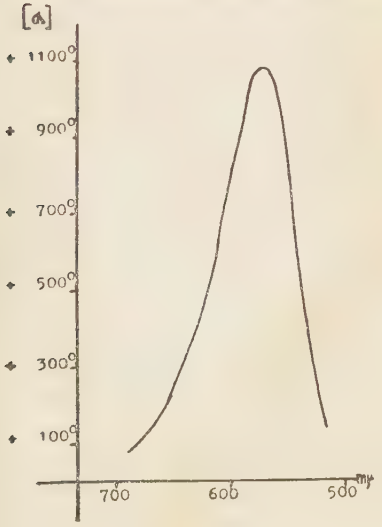
11,406 mg Substanz : 0,613 ccm N (18°, 754 mm)
9,026 mg „ : 3,182 mg $NiSO_4$
$C_{24}H_{28}O_2N_2Ni$ Ber. 6,44% N Gef. 6,26% N
13,49% Ni 13,37% Ni

Der Nickelkomplex zeigt Cottoneffekt. Die gemessenen Drehwerte sind alle positiv. Dem steilen Anstieg beim Übergang von längeren zu kürzeren Wellen entspricht ein ebenso steiler Abfall, nachdem bei 572 mμ mit $[a] = +1110°$ der Maximalwert der Drehung erreicht wurde. Die starke Annäherung der gemessenen Endwerte an die Abszissenachse macht es sehr wahrscheinlich, daß die Kurve bei längeren und bei kürzeren Wellen diese schneidet.

Optische Drehungsmessungen des Nickelkomplexes. (XII).

Nickelsalz der Schiffschen Base aus Salicylaldehyd und bis-Aminomethyl-camphocean, gelöst in Benzol. c = 0,1035 l = 1 dcm t = 21°

Wellenlänge in mμ	a	$[a]$	Wellenlänge in mμ	a	$[a]$
692	+ 0,08	+ 77	572,5	+ 1,15	+ 1110
670	+ 0,14	+ 135	565	+ 0,96	+ 928
654	+ 0,23	+ 222	558	+ 0,90	+ 870
638	+ 0,33	+ 319	551,5	+ 0,79	+ 764
627	+ 0,52	+ 505	545	+ 0,68	+ 658
616	+ 0,62	+ 599	538	+ 0,52	+ 505
607	+ 0,80	+ 774	533	+ 0,41	+ 396
597	+ 0,85	+ 822	528	+ 0,32	+ 309
589	+ 0,93	+ 899	522	+ 0,20	+ 193
581	+ 0,97	+ 938	517	+ 0,15	+ 135



Drehungskurve des Nickelkomplexes. (XII). aus Salicylaldehyd und bis-Aminomethyl-camphocean.

C. Derivate des Bornylamins und Neobornylamins.

Darstellung des Bornylamins.

Durch Reduktion von Campheroxim mit Natrium in Amylalkohol erhält man ein Gemisch von Bornylamin und Neobornylamin. Aus diesem Gemisch läßt sich das Bornylamin über die Oxymethylencampher-Verbindung rein abscheiden, während das Neobornylamin in Lösung bleibt und nur schwer rein darzustellen ist.

1. Darstellung von Campheroxim [15]).

Zu der Lösung von 10 Teilen Campher in der 10—20fachen Gewichtsmenge Alkohol gibt man eine konzentrierte wäßrige Lösung von 7—10 Teilen Hydroxylaminhydrochlorid und eine konzentrierte wäßrige Lösung von 12—17 Teilen Ätznatron. Man erhitzt so lange auf dem Wasserbad am Rückfluß, bis eine Probe beim Verdünnen mit Wasser klar bleibt, oder die Trübung bei Zusatz von etwas Natronlauge verschwindet. Das Reaktionsgemisch wird mit viel Wasser verdünnt und das gebildete Campheroxim durch vorsichtigen Zusatz von verdünnter Salzsäure in feinen, farblosen Nadeln abgeschieden.

Der Schmelzpunkt des Rohproduktes war 118°. Aus 10 g Campher wurden 10 g Oxim erhalten. Das Rohprodukt wurde ohne vorherige Reinigung gleich weiter verarbeitet.

2. Reduktion des Campheroxims [16]).

75 g Campheroxim werden in 750 ccm Amylalkohol gelöst und mit 75 g Natrium versetzt, und zwar in Portionen von je 15 g. Dann erhitzt man auf dem Wasserbad am Rückflußkühler. Die Lösung des Metalls erfordert mehrere Stunden. Gegen Ende des Umsatzes werden weitere 100 ccm Amylalkohol zugefügt. Das Reaktionsgemisch läßt man auf etwa 60° abkühlen, verdünnt mit 450 ccm Wasser und säuert mit konzentrierter Salzsäure an. Der Amylalkohol wird mit Wasserdampf übergetrieben, doch darf die Lösung dabei nicht verdünnt werden, da die salzsauren Amine in Wasser gut löslich sind. Beim Abkühlen des Kolbeninhalts kristallisiert das Gemisch der salzsauren Salze von Bornylamin und Neobornylamin in glänzenden Nadeln aus. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

3. Darstellung von Oxymethylencampher [17]).

In einem Kolben von 2 l Inhalt, in den man 50 ccm reinen, über Natrium getrockneten Äther gegeben hat, preßt man 15,5 g Natrium

[15]) Auwers, B. 22, 605 (1889).
[16]) Forster, Soc. 73, 390 (1898).
[17]) Bishop, Claisen, Sinclair, A. 281, 331 (1894).

und gibt eine Lösung von 100 g Campher in 350 ccm reinem Äther hinzu. Der Kolben wird mit Rückflußkühler und Tropftrichter versehen und in einer Kältemischung stark gekühlt. Durch den Tropftrichter läßt man 88 g Amylformiat in Portionen von etwa 20 g langsam zufließen. Mit jedem neuen Zusatz muß man warten, bis die Reaktion beendet ist. Von Zeit zu Zeit schüttelt man den Kolben gut um. Am Anfang ist die Reaktion sehr heftig, später wird sie ruhiger. Das gelbliche, breiige Reaktionsprodukt läßt man 12 Stunden stehen, gießt dann $^1/_2$ Liter Eiswasser hinzu und schüttelt, bis alles in Lösung gegangen ist. Die gelbe wäßrige Schicht trennt man von dem aufschwimmenden Äther, schüttelt sie noch 1—2 mal mit Äther aus und befreit sie schließlich von gelöstem Äther durch längeres Durchsaugen von Luft. Darauf wird durch Einwerfen von Eisstücken gekühlt, und so lange mit 30%iger Essigsäure versetzt, bis kein Öl mehr ausfällt. Nach einiger Zeit erstarrt das Öl. Man saugt die feste Masse ab, und wäscht sie mit Wasser. Durch Wasserdampfdestillation erhält man das reine Produkt, das bei 80—81° schmilzt.

4. Trennung des Bornylamins von Neobornylamin mit Oxymethylencampher[18]).

Das Gemisch der salzsauren Salze der beiden isomeren Basen wird in 50%iger Essigsäure gelöst und mit der entsprechenden Menge d-Oxymethylencampher in äthylalkoholischer Lösung kurze Zeit auf dem Wasserbad erwärmt. Dabei fällt ein kristallines Produkt aus, das nach Zusatz einer verdünnten Lösung von Natriumhydroxyd abfiltriert und mit verdünnter Salzsäure und mit Wasser gewaschen wird.

Beim Abkühlen einer konzentrierten Acetonlösung des Rohproduktes scheiden sich lange, farblose Nadeln aus; beim Einengen der Mutterlauge erhält man eine weitere Kristallisation. Das erste Kristallisat besteht aus reinem d-Bornylamino-d-oxymethylencampher, die weiteren Fraktionen geben die reine Substanz erst nach einmaligem Umkristallisieren aus wäßrigem Alkohol.

Das gut gereinigte Produkt bildet lange, farblose Nadeln, die bei 230° schmelzen.

Die Prüfung auf optische Reinheit muß bei jeder Fraktion vorgenommen werden. Die spezifische Drehung schwankt bei einer frisch bereiteten 5%igen alkoholischen Lösung zwischen 390° und 450° für die grüne Quecksilberlinie (5461 Å). Die Substanz zeigt ausge-

[18]) Pope und Read, Soc. 103, 455 (1913).

sprochene Mutarotation. Als Endwerte der Drehung nach 48 Stunden wurden gefunden:

$[\alpha]_D = +330°$ $[\alpha]$ Hg grün $= +410°$.

5. d-Bornylamin-hydrobromid [19]).

Die warme alkoholische Lösung von d-Bornylamino-d-oxymethylencampher reagiert sofort mit Brom. Man setzt so lange Brom hinzu, bis eine ganz schwache Gelbfärbung erhalten bleibt. Nach dem Abdampfen des Alkohols auf dem Wasserbad wird der Rückstand mit Wasser aufgenommen und die Lösung durch Extrahieren mit Benzol vom d-Bromoxymethylencampher befreit. Die wäßrige Lösung wird zur Trockne gedampft und das rohe Hydrobromid durch Umkristallisieren aus Aceton oder durch Fällen der alkoholischen Lösung mit Äther gereinigt.

Man erhält die Substanz in dünnen, durchscheinenden Prismen. Sie löst sich gut in Aceton, sehr leicht in Wasser.

Die Ausbeute bei dieser Reaktion ist theoretisch.

Aus der wäßrigen Lösung des Hydrobromids fällt man das freie Amin mit Ätznatron als farblose Masse aus. Die Reinigung des Amins geschieht über das salzsaure Salz.

1. Salicylaldehyd-d(+)bornylimin [19]). (VII).

Man gibt zu 1 g Bornylamin 0,75 g Salicylaldehyd. Unter starker Erwärmung bildet sich ein gelbes Öl, das nach mehreren Tagen erstarrt.

Die Substanz ist in allen organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich aber unlöslich in Wasser. Man kristallisiert sie aus verdünntem Alkohol um. Es ist sehr zweckmäßig einen Impfkristall zuzufügen. War die Lösung nicht zu verdünnt, so erhält man nach längerem Stehen schöne, hellgelbe Stäbchen.

Der Schmelzpunkt liegt übereinstimmend mit den Angaben der Literatur bei 62°.

Die Schiffsche Base ist rechtsdrehend. Die Drehungskurve zeigt in dem vermessenen Teil des sichtbaren Spektralgebiets normalen Verlauf. Der in der Literatur mit +112,3° angegebene Wert für $[\alpha]_D$ konnte nicht bestätigt werden. Es wurde gefunden $[\alpha]_D = +154°$. (0,1689 g Substanz gelöst in 20 ccm Methylalkohol gaben im 1 dcm-Rohr einen Drehungswinkel α_D von 1,30° bei 23°).

[19]) Forster, Soc. **75**, 1154 (1899).

2. Salicylaldehyd-d(—)neobornylimin [20]). (VII).

0,5 g Neobornylamin werden mit 0,4 g Salicylaldehyd versetzt. Der Umsatz erfolgt sofort unter starker Wärmeentwicklung. Es bildet sich ein gelbes Öl, das in organischen Lösungsmitteln wie Petroläther, Benzol, Pyridin, Äther, Aceton, Chloroform spielend leicht löslich ist.

Mit stark verdünntem Alkohol lassen sich Spuren von Verunreinigungen, die die Kristallisation verhindern, entfernen. Dann erstarrt das Öl nach etwa 8 Tagen zu hellgelben Kristallen, die sich aus verdünntem Alkohol in der Kälte umkristallisieren lassen.

Die reine Substanz bildet hellgelbe Kristalle vom Schmelzpunkt 36°.

Analyse: Die Substanz wurde zur Analyse im Vakuumexsikkator bei Zimmertemperatur getrocknet.

4,157 mg Substanz : 2,1 ccm N (23°, 739 mm)

$C_{17}H_{23}ON$ Ber. 5,46% N Gef. 5,66% N.

Optische Drehungsmessung der Schiffschen Basen. (VII).

a) Salicylaldehyd-d(+)bornylimin gelöst in Methylalkohol.

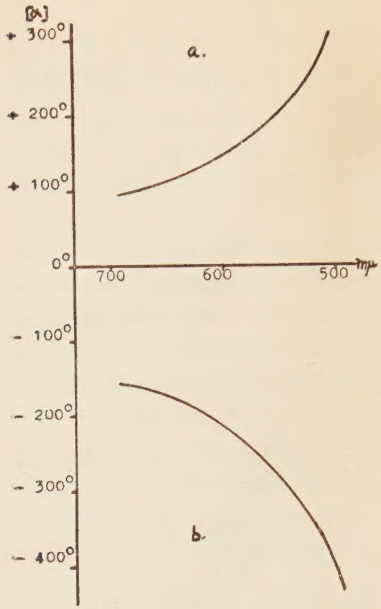
c = 0,8444 1 = 1 t = 23°.

b) Salicylaldehyd-d(—)neobornylimin gelöst in Methylalkohol.

c = 1,1555 1 = 1 t = 22°.

Wellenlänge in mμ	a		b	
	a	[*a*]	*a*	[*a*]
493	+ 2,84	+ 336	— 5,01	— 435
502	+ 2,57	+ 304	— 4,64	— 402
512	+ 2,34	+ 277	— 4,27	— 370
522	+ 2,14	+ 253	— 3,95	— 342
533	+ 1,90	+ 225	— 3,64	— 316
545	+ 1,73	+ 205	— 3,37	— 292
558	+ 1,62	+ 192	— 3,10	— 269
572	+ 1,46	+ 173	— 2,86	— 248
589	+ 1,30	+ 154	— 2,62	— 227
607	+ 1,19	+ 141	— 2,38	— 206
627	+ 1,05	+ 124	— 2,17	— 188
653	+ 0,92	+ 109	— 2,00	— 173
692	+ 0,82	+ 97,2	— 1,78	— 154

[20]) Das Neobornylamin wurde von Herrn Professor Alder, Leverkusen, liebenswürdiger Weise zur Verfügung gestellt, wofür ihm auch an dieser Stelle herzlichst gedankt sei.



Drehungskurven der Schiffschen Basen. (VII).
a) Salicylaldehyd-d(+)bornylimin.
b) Salicylaldehyd-d(—)neobornylimin.

3. Salicylaldehyd-d(+)bornylimin-kupfer. (VIII).

0,2 g Bornylamin und 0,2 g Salicylaldehydkupfer werden in methylalkoholischer Lösung mehrere Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Man engt stark ein und läßt ruhig stehen. Nach 48 Stunden haben sich große, tief dunkelgrüne Kristalle ausgeschieden, die sich aus wenig Alkohol umkristallisieren lassen.

Das Komplexsalz schmilzt bei 202°. Es ist sehr leicht löslich in Pyridin, Ligroin, Benzol und Chloroform, leicht löslich in Alkohol und Äther.

Analyse: Zur Analyse wurde die Substanz 3 Stunden bei 80° getrocknet.

6,389 mg Substanz : 0,273 ccm N (19°, 753 mm)
5,672 mg „ : 0,806 mg CuO

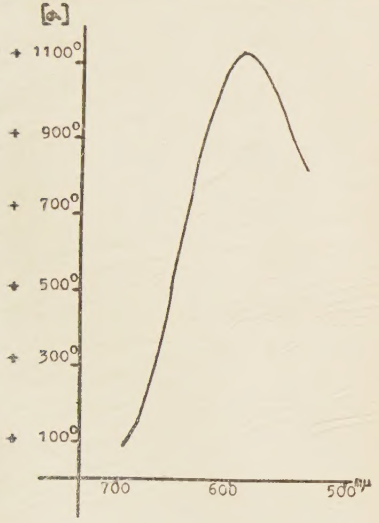
$C_{34}H_{44}O_2N_2Cu$ Ber. 4,87% N Gef. 4,95% N
11,05% Cu 11,35% Cu

Das Komplexsalz zeigt ausgesprochenen Cottoneffekt. Alle vermessenen Drehwerte sind positiv, doch läßt die starke Annäherung an die Nullinie einen Durchgang durch diese bei längeren Wellen erwarten. Die Drehungskurve zeigt beim Übergang von längeren zu kürzeren Wellen einen steilen Anstieg, der bei 589 mμ mit $[a]_D$ = 1130° sein Maximum erreicht; dann erfolgt ein ebenso steiler Abfall.

Optische Drehungsmessung des Kupferkomplexes. (VIII).
Salicylaldehyd-d(+)bornylimin-kupfer gelöst in Methylalkohol.

c = 0,046 l = 1 t = 21°.

Wellenlänge in mμ	a	$[a]$	Wellenlänge in mμ	a	$[a]$
692	+ 0,05	+ 109	589	+ 0,52	+ 1139
688	+ 0,12	+ 261	581	+ 0,50	+ 1088
653	+ 0,24	+ 522	572	+ 0,49	+ 1067
638	+ 0,32	+ 696	565	+ 0,47	+ 1021
627	+ 0,41	+ 892	558	+ 0,45	+ 977
616	+ 0,44	+ 957	551	+ 0,43	+ 935
607	+ 0,49	+ 1045	545	+ 0,40	+ 870
597	+ 0,50	+ 1088	537	+ 0,38	+ 826



Drehungskurve des Kupferkomplexes. (VIII).
Salicylaldehyd-d(+)bornylimin-kupfer.

4. Versuch zur Darstellung von Salicylaldehyd-d(—)neobornylimin-kupfer

Die Versuche zur Darstellung des Kupferkomplexes mit Neobornylamin als Aminkomponente schlugen fehl. Mehrere Ansätze in Alkohol, bei denen teils von dem Amin und Salicylaldehydkupfer, teils von Amin, Salicylalldehyd und Kupferacetat ausgegangen wurde, gaben nach einigem Kochen auf dem Wasserbad einen blaugrünen Niederschlag, der nicht das gesuchte Komplexsalz war. Das braungrüne Filtrat von diesem Niederschlag gibt beim Einengen ein dunkel olivfarbiges Öl, das nach der Farbe zu urteilen das Komplexsalz sein kann. Es ließ sich aber auf keine Weise fest erhalten.

Versuche zur Darstellung des Komplexsalzes in anderen Lösungsmitteln ergaben auch keine brauchbaren Resultate.

LEBENSLAUF.

In Berlin wurde ich, Thusnelde Hesse, am 5. 11. 1909 als Tochter des Universitätsprofessors Dr. Richard Hesse und seiner Ehefrau Thekla, geb. Pfleiderer, geboren.

Die Schule besuchte ich in Bonn bis zur Obersekunda der realgymnasialen Studienanstalt und machte 1929 das Abitur in Berlin.

Darauf studierte ich zuerst Geographie, dann Chemie in Berlin, München, Freiburg, Tübingen und Bonn.

Das erste Verbandsexamen legte ich in Freiburg ab, das zweite in Bonn und begann im Dezember 1934 unter Leitung von Herrn Professor Pfeiffer die vorliegende Arbeit.

Tag der mündlichen Prüfung 10. Juni 1937.